

**Dielektrische Messungen an Cycloheptanol und Cyclooctanol
im Temperaturbereich von 243 K bis 303 K und
bei Drücken bis 300 MPa**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Uwe Poser
aus Marl

Bochum, August 1987

**Dielektrische Messungen an Cycloheptanol und Cyclooctanol
im Temperaturbereich von 243 K bis 303 K und
bei Drücken bis 300 MPa**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Uwe Poser
aus Marl

Bochum, August 1987

Dielectric Measurements on Cytosol and Cytoskeleton
in the Temperature Range of 243 K to 303 K and
at Pressures up to 300 MPa

DIPLOM

zur Erlangung des Grades
eines Diplomanden der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Oktober 1987

Referent: Priv. Doz. Dr. A. Würflinger

Korreferent: Prof. Dr. G. M. Schneider

Bochum, August 1987

Einleitung

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Themenstellung	2
3.	Themenstellung	3
4.	Themenstellung	4
5.	Themenstellung	5
6.	Themenstellung	6
7.	Themenstellung	7
8.	Themenstellung	8
9.	Themenstellung	9
10.	Themenstellung	10
11.	Themenstellung	11
12.	Themenstellung	12
13.	Themenstellung	13
14.	Themenstellung	14
15.	Themenstellung	15
16.	Themenstellung	16
17.	Themenstellung	17
18.	Themenstellung	18
19.	Themenstellung	19
20.	Themenstellung	20
21.	Themenstellung	21
22.	Themenstellung	22
23.	Themenstellung	23
24.	Themenstellung	24
25.	Themenstellung	25
26.	Themenstellung	26
27.	Themenstellung	27
28.	Themenstellung	28
29.	Themenstellung	29
30.	Themenstellung	30
31.	Themenstellung	31
32.	Themenstellung	32
33.	Themenstellung	33
34.	Themenstellung	34
35.	Themenstellung	35
36.	Themenstellung	36
37.	Themenstellung	37
38.	Themenstellung	38
39.	Themenstellung	39
40.	Themenstellung	40
41.	Themenstellung	41
42.	Themenstellung	42
43.	Themenstellung	43
44.	Themenstellung	44
45.	Themenstellung	45
46.	Themenstellung	46
47.	Themenstellung	47
48.	Themenstellung	48
49.	Themenstellung	49
50.	Themenstellung	50
51.	Themenstellung	51
52.	Themenstellung	52
53.	Themenstellung	53
54.	Themenstellung	54
55.	Themenstellung	55
56.	Themenstellung	56
57.	Themenstellung	57
58.	Themenstellung	58
59.	Themenstellung	59
60.	Themenstellung	60
61.	Themenstellung	61
62.	Themenstellung	62
63.	Themenstellung	63
64.	Themenstellung	64
65.	Themenstellung	65
66.	Themenstellung	66
67.	Themenstellung	67
68.	Themenstellung	68
69.	Themenstellung	69
70.	Themenstellung	70
71.	Themenstellung	71
72.	Themenstellung	72
73.	Themenstellung	73
74.	Themenstellung	74
75.	Themenstellung	75
76.	Themenstellung	76
77.	Themenstellung	77
78.	Themenstellung	78
79.	Themenstellung	79
80.	Themenstellung	80
81.	Themenstellung	81
82.	Themenstellung	82
83.	Themenstellung	83
84.	Themenstellung	84
85.	Themenstellung	85
86.	Themenstellung	86
87.	Themenstellung	87
88.	Themenstellung	88
89.	Themenstellung	89
90.	Themenstellung	90
91.	Themenstellung	91
92.	Themenstellung	92
93.	Themenstellung	93
94.	Themenstellung	94
95.	Themenstellung	95
96.	Themenstellung	96
97.	Themenstellung	97
98.	Themenstellung	98
99.	Themenstellung	99
100.	Themenstellung	100

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	IV
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen dielektrischer Messungen	3
2.1. Begriffsdefinition	3
2.2. Die Theorien der statischen Dielektrizitätszahl	5
2.3. Die Theorien der dielektrischen Relaxation	12
2.3.1. Die Feldabhängigkeit der Polarisaton, Debye-Relaxation	12
2.3.2. Erweiterungen der Debye-Theorie	17
2.3.3. Die Jonscher-Gleichung	24
2.3.4. Das Modell von Dissado und Hill	27
3. Dielektrische Eigenschaften plastischer Kristalle	30
4. Apparatur	33
4.1. Prinzip der Gesamtanordnung	33
4.2. Der Autoklav	35
4.3. Beschreibung der Meßzellen	39
4.3.1. Der Kondensator I	39
4.3.2. Das Prinzip dreipoliger Kondensatoren	41
4.3.3. Der Kondensator II	43
4.3.4. Der Kondensator III	48
4.4. Der Impedanzanalysator	53
4.5. Steuerung und Datenaufnahme	58
4.6. Temperaturregelung und -messung	59
4.7. Druckerzeugung und -messung	60
5. Experimentelles	61
5.1. Füllen der Meßzellen	61

	Seite
5.2. Durchführung der Messungen	62
5.3. Ersatzschaltbilder	64
6. Kalibrier- und Testmessungen	68
6.1. Bestimmung der Leerkapazitäten	68
6.2. Die Frequenzabhängigkeit der Kapazität	71
7. Meßsubstanzen	75
8. Meßergebnisse	77
8.1. Cycloheptanol	77
8.1.1. Die statische Dielektrizitätszahl von Cycloheptanol	80
8.1.2. Die frequenzabhängige DZ von Cycloheptanol	89
8.2. Cyclooctanol	98
8.2.1. Die statische Dielektrizitätszahl von Cyclooctanol	101
8.2.2. Die frequenzabhängige DZ von Cyclooctanol	109
8.3. Mischungen von Cycloheptanol und Cyclooctanol mit unpolaren Lösungsmitteln	122
9. Auswertung	132
9.1. Relaxationszeiten	132
9.1.1. Relaxationszeiten von Cycloheptanol	132
9.1.2. Relaxationszeiten von Cyclooctanol	135
9.2. Aktivierungsgrößen	139
9.2.1. Cycloheptanol	140
9.2.2. Cyclooctanol	143
10. Fehlerabschätzung	149

11.	Diskussion	
11.1	Anpassung von Relaxationsmodellen	150
11.1.1.	Test der Relaxationsmodelle	150
11.1.2.	Beschreibung der Daten mit der Jonscher-Gleichung	163
11.2.	Schlußbemerkungen	172
12.	Ausblick	178
13.	Anhang	180
	Verzeichnis der Abbildungen	181
	Verzeichnis der Tabellen	186
	Verzeichnis der Lieferfirmen	188
	Steuerprogramm für den Impedanzanalysator	189
	Datenformate	194
	Literaturverzeichnis	196

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden dielektrische Messungen bei hohen Drücken an orientierungsfehlgeordneten Phasen durchgeführt.

Dabei lag ein Schwerpunkt zunächst auf der Konzeption dreipoliger Meßzellen, welche für den Betrieb in der bereits bestehenden, gasgedrückten Hochdruckapparatur ausgelegt sein mußten. Hierzu wurden zwei unterschiedliche Ausführungen dieser Kondensatoren entwickelt, welche sich im Routineeinsatz im Temperaturbereich von 170-330 K und Drücken bis zu 300 MPa bewährt haben. Gegenüber zweipoligen Meßanordnungen konnten Verringerungen der Streu- und Zusatzkapazitäten um fast zwei Größenordnungen festgestellt werden.

In Anknüpfung an frühere Untersuchungen der homologen Reihe der Cycloalkohole wurden erstmals Cycloheptanol und Cyclooctanol in ihrem dielektrischen Verhalten bei hohen Drücken im Temperaturbereich von 243-303 K charakterisiert. Neben einer Bestätigung des bereits mit Hilfe von DTA-Messungen gefundenen Phasenverhaltens konnten nunmehr aufgrund der hohen Werte der statischen Dielektrizitätszahl auch in den beiden druckinduzierten Phasen des Cyclooctanols diese den "Orientationally Disordered Crystals" zugeordnet werden. Im Falle des Cycloheptanols konnten die beiden aus den von anderen Autoren durchgeführten dielektrischen Messungen bei Normaldruck bereits bekannten orientierungsfehlgeordneten Phasen bei höheren Drücken untersucht werden. Die für die Tieftemperaturmodifikationen beider Substanzen gemessenen niedrigen Werte der statischen Dielektrizitätszahl weisen diese als normale Molekulkristalle aus.

Einen weiteren Schwerpunkt stellte die Untersuchung der über die Messung der dielektrischen Relaxation erfaßbaren molekularen Reorientierungen dar. Die aus der Druckabhängigkeit der Relaxationszeiten zugänglichen Aktivierungsvolumina zeigten für beide Substanzen eine Zunahme mit fallender Temperatur. Die hohen Werte der nach den Ansätzen von Arrhenius und Eyring bestimmten Aktivierungsenthalpien, welche mit steigendem Druck zunahmen, ließen auf intermolekulare, kooperative Reorientierungsvorgänge schließen. Anhand der Untersuchungen von Mischungen von Cycloheptanol und Cyclooctanol mit unpolaren Lösungsmitteln konnte die Relaxation eindeutig auf die Umlagerungen von Wasserstoffbrückenbindungen zurückgeführt werden.

Zur Beschreibung der Daten der dielektrischen Relaxationsmessungen wurden die empirischen Gleichungen von Cole-Cole, Cole-Davidson, Havriliak-Negami und Jonscher getestet. Die Jonscher-Gleichung ist in der weiterführenden Dissado-Hill-Theorie enthalten, so daß eine Interpretation der Ergebnisse hierüber möglich war.



1. Einleitung

Das Studium dielektrischer Eigenschaften ist zum einen in der weiten technischen Anwendung von Dielektrika (z.B. Polymere, Halbleiter) und zum anderen im Interesse an der molekularen Struktur und der Dynamik kondensierter Phasen begründet.

So werden dielektrische Messungen in quasi-statischen elektrischen Feldern zur Bestimmung der elektrischen Dipolmomente von Molekülen genutzt, um hieraus ihre geometrische Struktur und Aussagen über die Polarität ihrer Bindungen abzuleiten. Mit Hilfe theoretischer Ansätze versucht man, die mikroskopischen Dipolmomente, welche untereinander in Wechselwirkung stehen, mit den Meßgrößen zu verknüpfen. In einem in die Grundlagen einführenden Kapitel werden diese Theorien vorgestellt.

Die Anwendung von zeitabhängigen elektrischen Feldern ermöglicht die Erfassung der molekularen Dynamik. Durch diese Messungen sind makroskopische Relaxationszeiten zugänglich, welche mit Hilfe entsprechender Modellvorstellungen dem mikroskopischen Geschehen zugeordnet werden. Ein Überblick über die wichtigsten Theorien der dielektrischen Relaxation wird im 2. Kapitel dieser Arbeit gegeben. Zur Messung der Relaxationszeiten bieten sich prinzipiell zwei Techniken an: zum einen die sogenannte "time-domain technique", die auf der Geschwindigkeitsmessung der Einstellung einer Gleichgewichtspolarisation nach Anlegen oder Abschalten eines äußeren Gleichstromfeldes basiert, und zum anderen die "frequency-domain technique", welche die Abhängigkeit der Polarisierung von periodischen Wechselfeldern erfaßt. Eine Gegenüberstellung der beiden Methoden findet sich z.B. bei KAATZE und GIESE ^[91]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die experimentell weniger aufwendige

Frequenzdomänentechnik eingesetzt.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten können über die gebräuchlichen Ansätze die Aktivierungsenthalpien der molekularen Reorientierungen bestimmt werden. Die Einführung des Druckes als weiteren Meßparameter ermöglicht die Bestimmung des Aktivierungsvolumens, also anschaulich des Raumes, den die Moleküle zusätzlich für ihre Umorientierungen benötigen. Während Normaldruckmessungen in der Literatur häufig beschrieben werden, sind Messungen unter höheren Drücken nur von wenigen Autoren durchgeführt worden (beispielsweise Lit.[1-9], [14], [18]).

Die vorliegende Arbeit stellt die Fortsetzung einer Reihe von dielektrischen Untersuchungen an plastischen und flüssigen Phasen ^[1-6] dar, wobei es ein vordringliches Ziel war, die Optimierung der bereits bestehenden Hochdruckapparatur durch Verbesserung wichtiger Teile (Konzeption neuer Meßzellen, Einsatz moderner Meßgeräte) zu erreichen.

Die Auswahl der zu vermessenden Substanzen erfolgte in Anlehnung an parallel zu dieser Arbeit durchgeführte differentialthermoanalytische Hochdruckmessungen ^[21,22], so daß es möglich war, neben einer erstmaligen Charakterisierung des dielektrischen Verhaltens von Cycloheptanol und Cyclooctanol bis zu Drücken von 300 MPa eine Bestätigung des Phasenverhaltens zu geben.

2. Theoretische Grundlagen dielektrischer Messungen

Nach einer kurzen Begriffsdefinition werden in diesem Kapitel die Theorien der statischen Dielektrizitätszahl und die Modelle der dielektrischen Relaxation innerhalb zweier größerer Unterabschnitte vorgestellt. Die thermodynamischen Grundlagen werden zusammen mit der Bestimmung der Aktivierungsgrößen in Kapitel 9 abgehandelt.

2.1. Begriffsdefinition

Das Einbringen eines Dielektrikums zwischen die Platten eines Kondensators mit der Vakuumkapazität C_0 erhöht die Kapazität auf den Wert C . Die Proportionalitätskonstante ϵ heißt relative Dielektrizitätszahl (hier häufig mit DZ abgekürzt):

$$C_0 \cdot \epsilon = C \quad (2.1)$$

Sie ist dimensionslos, stoffspezifisch und für das Vakuum definitionsgemäß eins. Häufig wird sie in der Literatur ungenau als Dielektrizitätskonstante bezeichnet; in dieser Arbeit wird dieser irreführende Begriff nicht verwendet.

Zusätzlich ist ϵ eine frequenzabhängige Größe. Dies wird auf die unterschiedlichen Arten der Polarisierung zurückgeführt. Abbildung 2.1 zeigt ϵ als Funktion der Frequenz für eine polare, flüssige Substanz.

Bei hinreichend niedrigen Frequenzen (Bereich A) liegen die beiden Arten der Polarisierung, die Orientierungspolarisation (OP), welche durch Dipolausrichtungen im elektrischen Feld

entsteht, und die Verschiebungspolarisation (VP), die sich aus der Atompolarisation (AP) und der Elektronenpolarisation (EP) zusammensetzt, nebeneinander vor.

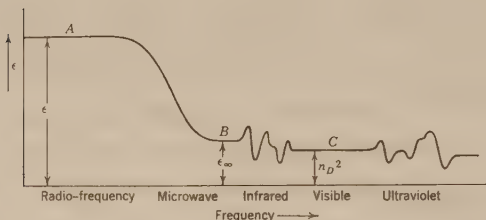


Abb. 2.1 : Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätszahl einer polaren Substanz (nach Lit.[60])

Die in diesem Bereich gemessene DZ wird als relative statische Dielektrizitätszahl ϵ_r bezeichnet. Bei höheren Frequenzen (Bereich B in Abb. 2.1) vermögen die Dipole dem angelegten elektrischen Wechselfeld nicht mehr zu folgen, die Orientierungspolarisation wird nicht mehr erfaßt und ϵ_r geht gegen ϵ_∞ , die sogenannte Hochfrequenz-DZ. Die im IR-Bereich auftretende Stufe rührt vom Fortfall der Atom- bzw. Ionenpolarisation her. Im Bereich des sichtbaren Lichts ist nur noch die Elektronenpolarisation wirksam; gemäß der Maxwell-Relation kann ϵ_r als das Quadrat des Brechungsindex der Substanz ausgedrückt werden:

$$\epsilon_r = n^2 \quad (2.2)$$

Der im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Frequenzbereich ermöglicht neben der Messung der statischen Dielektrizitätszahl bei entsprechend ausgewählten Substanzen auch die Erfassung des

Fortfalls der Orientierungspolarisation und die hiermit verbundene Energieabsorption, welche durch einen komplexen Ansatz für die DZ beschrieben wird.

2.2. Theorien der statischen Dielektrizitätszahl

Die im folgenden vorgestellten Theorien versuchen, die statische DZ mit Molekülparametern wie dem Dipolmoment μ und der Polarisierbarkeit α zu verknüpfen. Hierbei müssen Aussagen zum einen über die Verteilung der (induzierten) Dipole im angelegten Feld und zum anderen über das lokale Feld am Ort des Teilchens, welches von der Polarisierung der benachbarten Moleküle abhängt, getroffen werden.

Eine erste Theorie wurde unabhängig von MOSOTTI (1859) und CLAUSIUS (1879) für die Verschiebungspolarisation abgeleitet. Sie gilt für unpolare Moleküle in Abwesenheit dielektrischer Sättigungseffekte unter der Annahme einer konstanten Polarisierbarkeit:

$$P_M = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \alpha \quad (2.3)$$

P_M Molpolarisation

ϵ_r statische Dielektrizitätszahl

M molare Masse

ρ Dichte

ϵ_0 Vakuumpermittivität ($8.8542 \cdot 10^{-12} \text{ CV}^{-1}\text{m}^{-1}$)

N_A Avogadrokonstante

α Polarisierbarkeit ($\alpha = \alpha_{AP} + \alpha_{EP}$)

Zugrundegelegt wurde hier ein lokales Feld am Ort des Teilchens

nach Lorentz (zur Ableitung siehe Lehrbücher der Physik, z.B. KITTEL ^[51]):

$$\vec{E}_{10c} = \frac{\epsilon_r + 2}{3} \vec{E} \quad (2.4)$$

$\vec{E}$ = makroskopisch über das Probenvolumen gemittelte Feld

Dies gilt strenggenommen nur für willkürliche Anordnungen der Moleküle in Gasen unter geringem Druck oder symmetrische Teilchenanordnungen, wie im kubischen Kristall. Im letzteren Fall heben sich Nahwechselwirkungseinflüsse induzierter Momente gegenseitig auf. Für Frequenzen des sichtbaren Lichts wird ϵ_r gemäß der Maxwell-Relation durch n^2 ersetzt; es resultiert die Lorentz-Lorenz-Gleichung für die Molrefraktion R_M

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \alpha_{EP} \quad (2.5)$$

Eine Beziehung zwischen der statischen Dielektrizitätszahl und dem (permanenten) Dipolmoment polarer Substanzen wurde von DEBYE ^[52] im Jahre 1929 aufgestellt. Zugrundegelegt wurde für E_{10c} das Lorentz-Feld (Gl. 2.4). Die Winkelverteilung der Dipole im elektrischen Feld beschrieb er durch eine Boltzmannverteilung in Anlehnung an den ursprünglich von LANGEVIN für das mittlere magnetische Moment in Richtung eines Magnetfeldes abgeleiteten Ausdruck. DEBYE erhielt:

$$P_M = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(\alpha_{AP} + \alpha_{EP} + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (2.6)$$

Hierin sind μ das permanente Dipolmoment, k die Boltzmannkonstante und T die absolute Temperatur. Die Debye-Theorie berücksichtigt keine Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und gilt nur

für Substanzen geringer Dichte, so daß sich mit ihr nur polare Gase unter geringem Druck und stark verdünnte Lösungen polarer Substanzen in unpolaren Lösungsmitteln befriedigend beschreiben lassen (als spezielle Anwendung für letztere Systeme sei hier die Auswertungsmethode nach GUGGENHEIM ^[53,54] genannt).

Eine Erweiterung der Debye-Theorie wurde von ONSAGER ^[55] erarbeitet. Hierzu ging er von folgendem Modell aus: ein polarisierbarer Punktdipol befindet sich in einem kugelförmigen Hohlraum mit dem Radius r , welcher von einem Medium mit der statischen DZ ϵ umgeben ist. Unter der Annahme, daß die Summe der Volumina der einzelnen Hohlräume gleich dem Gesamtvolumen der Probe ist, wird der Radius r definiert als

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 V_m}{4 \pi N_A}} \quad (2.7)$$

Hierin ist V_m das Molvolumen. Aus entsprechenden Fallunterscheidungen ergeben sich mit den Regeln der Elektrostatik zwei Felder, welche sich zum lokalen Feld addieren. Diese sind

1. das Käfigfeld, das in dem Hohlraum bei Abwesenheit des Dipols durch das angelegte äußere Feld resultieren würde, und
2. das sogenannte Reaktionsfeld, welches sich durch die Polarisation der umgebenden Materie durch Anwesenheit des Punktdipols ausbilden würde.

Onsager erhielt die Gleichung ^[56] :

$$\mu_{0ns}^2 = \frac{(\epsilon_r - \epsilon_\infty) (2\epsilon_r + \epsilon_\infty)}{\epsilon_r (\epsilon_\infty + 2)^2} \cdot \frac{9kT\epsilon_0}{N_A} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (2.8)$$

ϵ_∞ ist die schon eingeführte Hochfrequenz-DZ. Für unpolare Substanzen entspricht sie ϵ_r ; für polare Substanzen ist sie

allgemein experimentell nicht leicht zugänglich, jedoch behilft man sich zumeist mit der empirischen Korrektur ^[56]:

$$\epsilon_{\infty} = 1.05 n_D^2 \quad (2.9)$$

Die Onsagergleichung läßt sich auch in folgender Form schreiben ^[57]:

$$\left(\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} - \frac{\epsilon_{\infty} - 1}{\epsilon_{\infty} + 2} \right) \frac{M}{\rho} = \frac{N_A \mu_0^2 n_s}{9 \epsilon_0 kT} \left[\frac{3 \epsilon_r (\epsilon_{\infty} + 2)}{(\epsilon_r + 2) (2 \epsilon_r + \epsilon_{\infty})} \right] \quad (2.10)$$

Der Term in eckigen Klammern entspricht einem Korrekturfaktor zur Debye-Gleichung, welche sich durch Kombination mit der Clausius-Mosotti-Gleichung unter Berücksichtigung der gesamten Verschiebungspolarisation auch auf folgende Form bringen läßt:

$$\left(\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} - \frac{\epsilon_{\infty} - 1}{\epsilon_{\infty} + 2} \right) \frac{M}{\rho} = \frac{N_A \mu^2}{9 \epsilon_0 kT} \quad (2.11)$$

Die Fehler der über die Onsager-Gleichung mittels Messung der Permittivität polarer Flüssigkeiten bestimmten permanenten Dipolmomente sind teilweise nicht größer als die der durch Messungen in stark verdünnten Lösungen oder in der Gasphase erhaltenen Werte (SMYTH ^[58]). Jedoch basiert die Onsager-Theorie auf der Annahme einer kugelförmigen Molekülgestalt. Quadripol- und höhere Momente werden nicht berücksichtigt. Ebenso werden, wie schon bei der Debye-Theorie, lokale, ausrichtende Wechselwirkungskräfte außer acht gelassen.

Einer nicht-sphärischen Molekülgestalt tragen Arbeiten verschiedener Autoren Rechnung (SCHOLTE ^[59], ABBOTT und BOLTON ^[60], BÖTTCHER ^[56]), welche alle letztlich zu identischen Ausdrücken führten. BÖTTCHER gibt für ellipsoide Moleküle, deren Dipolmoment in Richtung einer Halbachse liegt (hier willkürlich mit dem Index "a" gekennzeichnet), als Erweiterung der Onsager-

Gleichung die Beziehung (2.12) an. Hierbei wurde der ursprünglich im cgs-Maßsystem vorliegende Ausdruck durch Multiplikation mit $4\pi\epsilon_0$ in das SI-System übertragen; ferner wurde die Anzahl-dichte $^1N = N_A \rho / M$ substituiert:

$$\mu_{\text{ell}}^{\text{g}} = \frac{3kT\epsilon_0 M(\epsilon_r - \epsilon_\infty)(2\epsilon_r + 1)}{\rho N_A \epsilon_r (2\epsilon_r + \epsilon_\infty) [\epsilon_r + (1 - \epsilon_r) A_a] [1 + (\epsilon_\infty - 1) A_a]^2} \frac{[\epsilon_r + (\epsilon_\infty - \epsilon_r) A_a]^2}{(2.12)}$$

mit

$$A_a = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s+a^2)^{3/2} (s+b^2)^{1/2} (s+c^2)^{1/2}} \quad (2.13)$$

In Gleichung 2.13 sind a, b, c die Halbachsen des Rotationsellipsoids, s ist eine Variable. Das Integral ist nicht in geschlossener Form lösbar, jedoch sind umfangreiche Tabellen von A_a zugänglich (z.B. [61, 62]). Für kugelförmige Moleküle, d.h. $a=b=c$, wird $A_a=1/3$. Eingesetzt in Gleichung (2.12) resultiert nach einigen Umformungen die Onsager-Gleichung (2.9). Anhand von Literaturwerten der intermolekularen Abstände sowie der Atomradien und den hieraus resultierenden Halbachsenverhältnissen berechnete BÖTTCHER mit den Permittivitäten und Dichten polarer Flüssigkeiten gemäß Gleichung (2.12) Werte für μ_{ell} und verglich diese mit μ_{ons} und μ_{gas} . Für $a>b$, $a>c$ ist μ_{ell} größer, für $a<b$, $a<c$ kleiner als μ_{ons} . In den meisten Fällen ist die Übereinstimmung von μ_{ell} und μ_{gas} besser als die zwischen μ_{ons} und μ_{gas} . Eine Ausnahme bilden Substanzen, welche zur Ausbildung von Assoziaten neigen. Beide Modelle versagen hier.

Eine von KIRKWOOD [63] und später von FRÖHLICH [64] weiterentwickelte Theorie berücksichtigt die Wechselwirkung mit Nachbarmolekülen. Zugrundegelegt wurde hier folgendes Modell: In einem kugelförmigen Volumen befinden sich N Teilchen mit dem Dipolmoment μ . Die umgebende Materie stellt ein Kontinuum mit

der DZ ϵ_{∞} dar. Die Wechselwirkung der N Teilchen wird durch einen Korrelationsfaktor g ausgedrückt:

$$g = \sum_{j=1}^N \langle \cos \Theta_{1j} \rangle \quad (2.14)$$

Dabei ist Θ_{1j} der Winkel zwischen den Molekülen 1 und j , $\langle \cos \Theta_{1j} \rangle$ der Mittelwert von $\cos \Theta_{1j}$, für welchen gilt:

$$\langle \cos \Theta_{1j} \rangle = \frac{\iint \cos \Theta_{1j} \exp(-U_{1j}/kT) d\omega_1 d\omega_j}{\iint \exp(-U_{1j}/kT) d\omega_1 d\omega_j} \quad (2.15)$$

mit

U_{1j} Wechselwirkungsenergie, über alle Positionen
und alle Orientierungen gemittelt
 ω_1, ω_j Orientierungskoordinaten der Moleküle

Bei der Betrachtung eines einzelnen Dipols im Hohlraum und seiner z nächsten Nachbarn, weiterreichende Wechselwirkungen werden also ausgeschlossen, vereinfacht sich Gleichung (2.14) zu

$$g = 1 + z \langle \cos \Theta_{1j} \rangle \quad (2.16)$$

Hieraus folgt, daß $g \neq 1$ wenn $\langle \cos \Theta_{1j} \rangle \neq 0$. Für den Fall paralleler Ausrichtung ist Θ_{1j} klein, demzufolge $g > 1$. Werden bevorzugt antiparallele Anordnungen gebildet, also $\Theta_{1j} > 90^\circ$, ist $g < 1$. Fast nie ist der g -Faktor über Gleichung 2.16 bestimmbar. Vielmehr wird er über die KIRKWOOD-FRÖHLICH-Gleichung berechnet, welche als Ergebnis von statistisch-mechanischen Überlegungen eine Verknüpfung mit der DZ ermöglicht:

$$g = \frac{(\epsilon_r - \epsilon_{\infty}) (2\epsilon_r + \epsilon_{\infty})}{\epsilon_r (\epsilon_{\infty} + 2)^2} \frac{9kT\epsilon_0 M}{N_A \rho \mu_{\text{eff}}^2} \quad (2.17)$$

Sie enthält für den Spezialfall, daß keine spezifischen Korrelationen auftreten ($g=1$), die Onsager-Gleichung, so daß man den Korrelationsfaktor auch als Maß der Abweichung von der Onsagergleichung auffassen kann (WÜRFLINGER ^[1]):

$$g = \frac{\mu_{0\text{gs}}^2}{\mu_{\text{gs}}^2} \quad (2.18)$$

Bei dieser Betrachtung wird davon ausgegangen, daß in verdünnten Gasen das wahre Dipolmoment der Substanz gemessen wird. Es sei jedoch angemerkt, daß die Abweichung von der Onsagergleichung weitere Gründe haben kann, wie zum Beispiel über nächste Nachbarn hinausreichende Wechselwirkungen.

2.3. Die Theorien der dielektrischen Relaxation

2.3.1. Die Feldabhängigkeit der Polarisation,

Debye - Relaxation

Die Theorie der elektrischen Polarisation in statischen, d.h. zeitunabhängigen, Feldern wurde im vorangegangenen Kapitel behandelt. Im statischen Fall ist die Polarisation im Gleichgewicht mit dem angelegten elektrischen Feld. Im dynamischen Fall, also bei Anwendung zeitabhängiger Felder, muß die makroskopische Polarisation mit dem Feld nicht notwendig im Gleichgewicht stehen. Die mikroskopischen permanenten Dipole einer polaren Substanz benötigen eine gewisse Zeit, um den vollen Beitrag zur Polarisation zu erreichen. Variiert man die Feldstärke innerhalb dieser charakteristischen Zeiten, wird die Bewegung der Moleküle nicht schnell genug sein, um die Gleichgewichtspolarisation zu erreichen; der aktuelle Wert der Polarisation wird dem Feld nacheilen. Unabhängig vom mikroskopischen Geschehen läßt sich die Zeitabhängigkeit über die makroskopische Polarisation wie folgt ableiten (Abb. 2.2). Die Gesamtpolarisation setzt sich aus der Verschiebungspolarisation P_{VP} und der Orientierungspolarisation P_{OP} zusammen.

$$P_{VP} = \epsilon_0 (\epsilon_\infty - 1) E \quad (2.21)$$

$$P_{OP} = \epsilon_0 (\epsilon_r - \epsilon_\infty) E \quad (2.22)$$

$$P = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) E = P_{VP} + P_{OP} \quad (2.23)$$

Plötzliches Abschalten des Feldes E zum Zeitpunkt $t=0$ führt zum augenblicklichen Verschwinden der Verschiebungspolarisation im gewählten Zeitmaßstab, während der dipolare Anteil im Ver-

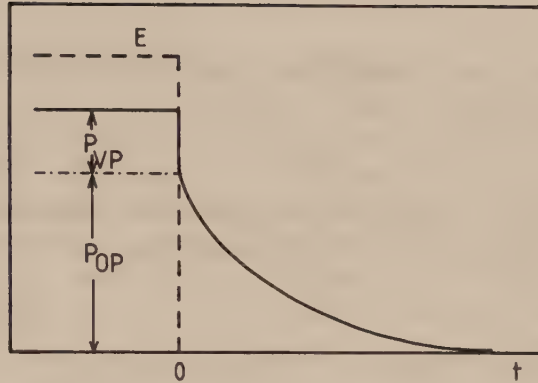


Abb. 2.2. : Polarisation im zeitabhängigen elektrischen Feld

gleich hierzu langsam verlorengeht. Mit dem Ansatz für die dielektrische Antwortfunktion:

$$f(t) = \frac{dP_{0P}(t)}{dt} = - \frac{P_{0P}}{\tau} \quad (2.24a)$$

$$\ln P_{0P} = C - \frac{t}{\tau} \quad (2.24b)$$

erhält man, unter der Voraussetzung, daß zum Zeitpunkt $t=0$ $P_{0P} = P - P_{VP}$ gilt, mit der Integrationskonstanten $C = P - P_{VP}$, die sogenannte dielektrische Abklingfunktion:

$$P_{0P}(t) = (P - P_{VP}) \exp(-t/\tau) \quad (2.25)$$

d.h. für P_{0P} resultiert ein exponentieller Abfall. Hierin ist die Konstante τ die makroskopische Relaxationszeit.

Häufiger wird jedoch mit Hilfe periodischer Wechselfelder, also in der Frequenzdomäne, gemessen. Der formale Zusammenhang zwischen der Antwortfunktion in der Zeitdomäne und den Meßgrößen der Frequenzdomäne ist über eine Fouriertransformation

gegeben (s. z.B. JONSCHER ^[63]). Periodische Wechselfelder werden üblicherweise durch den Ausdruck

$$E = E_0 e^{i\omega t} \quad (2.26)$$

beschrieben (ω ist hier die Kreisfrequenz $2\pi f$). Demzufolge läßt sich für die Orientierungspolarisation annehmen:

$$P_{OP} = A e^{i\omega t} \quad (2.27)$$

Die zeitliche Änderung der Orientierungspolarisation ist der Abweichung von ihrem Gleichgewichtswert proportional:

$$\frac{dP_{OP}(t)}{dt} = \frac{P_{OP}(eq.) - P_{OP}(t)}{\tau} \quad (2.28a)$$

oder mit Gleichung 2.22

$$\frac{dP_{OP}(t)}{dt} = \frac{\epsilon_0 (\epsilon_r - \epsilon_\infty) E - P_{OP}(t)}{\tau} \quad (2.28b)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung liefert unter Berücksichtigung von Gl.(2.27) für die zum betrachteten Zeitpunkt vorliegende Orientierungspolarisation folgenden Ausdruck:

$$P_{OP}(t) = \frac{\epsilon_0 (\epsilon_r - \epsilon_\infty) E}{1 + i\omega\tau} \quad (2.29a)$$

$$= \epsilon_0 [\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty] E \quad (2.29b)$$

mit

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_r - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (2.30)$$

Hierbei hat sich zwangsläufig die Definition der komplexen Dielektrizitätszahl $\epsilon^*(\omega)$ ergeben. Die Trennung von Real- und Imaginärteil liefert die sogenannten Debye-Gleichungen ^[52]:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_r - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.31a)$$

$$\epsilon''(\omega) = \omega\tau \frac{\epsilon_r - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.31b)$$

Diese unterscheiden sich von den ursprünglich von Debye [52] für die Bewegung eines einzelnen Dipols innerhalb eines umgebenden viskosen Mediums unter Vernachlässigung spezifischer Dipol-Dipol-Wechselwirkungen abgeleiteten Gleichungen nur im Betrag der Relaxationszeit. Die makroskopische Relaxationszeit τ ist größer als die mikroskopische τ' . Es wurden mehrere Beziehungen für τ und τ' abgeleitet, beispielsweise gilt nach Lit.[15, S.63]:

$$\tau = \frac{\epsilon_r + 2}{\epsilon_\infty + 2} \tau' \quad (2.32)$$

Ansonsten liefert die ursprüngliche Debye-Theorie die gleiche Form der Frequenzabhängigkeit der Permittivität wie die makroskopische Theorie, siehe Abbildung 2.3.

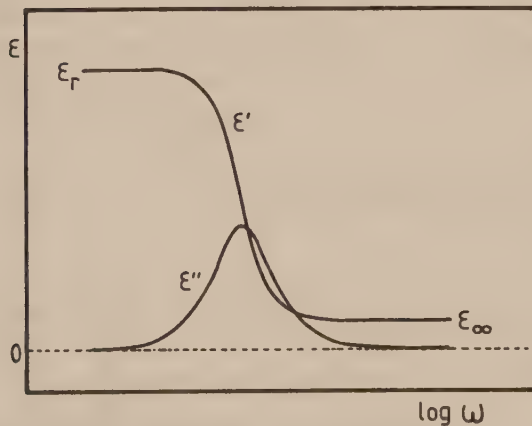


Abb. 2.3 : Die komplexe DZ (schematisch)

Der dielektrische Verlust erreicht bei der Frequenz $\omega = 1/\tau$ sein Maximum $\epsilon_{\max} = (\epsilon_r - \epsilon_\infty)/2$; der Realteilgraph hat an dieser Stelle einen Wendepunkt. Die Kombination der Gleichungen (2.31a) und (2.31b) unter Eliminierung des Parameters $\omega\tau$ liefert nach einigen Umformungen die Kreisgleichung

$$[\epsilon'(\omega) - \frac{\epsilon_r + \epsilon_\infty}{2}]^2 + [\epsilon''(\omega)]^2 = (\frac{\epsilon_r - \epsilon_\infty}{2})^2 \quad (2.33)$$

mit dem Mittelpunkt $[(\epsilon_r + \epsilon_\infty)/2, 0]$ und dem Radius $(\epsilon_r - \epsilon_\infty)/2$. Da nur positive Werte von ϵ'' eine physikalische Bedeutung haben, resultiert für die Auftragung von ϵ' gegen ϵ'' , dem sogenannten Cole-Cole-Plot, unter der Annahme eines Debye'schen Mechanismus mit nur einer Relaxationszeit ein Halbkreis (s. Abb. 2.4). Abweichungen von diesem Halbkreis können als Maß der Abweichung vom Debye-Verhalten interpretiert werden.

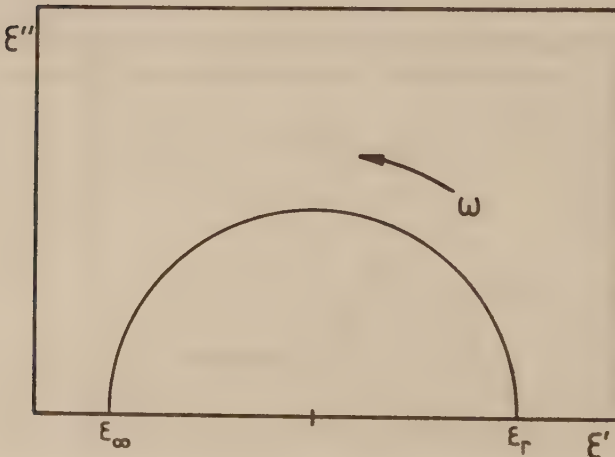


Abb. 2.4 : Cole-Cole-Plot für einen Debye-Relaxationsvorgang

2.3.2. Erweiterungen der Debye-Theorie

Während die Debye-Theorie mit nur einer Relaxationszeit gut auf verdünnte polare Systeme anwendbar ist, wird für dichte polare Flüssigkeiten und Festkörper häufig keine befriedigende Beschreibung der experimentellen Daten erzielt. Abweichungen vom Debye-Verhalten werden leicht anhand des Cole-Cole-Plots sichtbar, welcher sich oft in charakteristischer Weise vom Idealfall des Halbkreises unterscheidet. Entsprechende empirische Erweiterungen wurden von mehreren Autoren erarbeitet; im folgenden werden die wichtigsten kurz erläutert.

Eine Modifizierung der Debye-Gleichungen (2.30 und 2.31a,b) wurde zunächst von K.S.COLE und R.H.COLE ^[66] durch Einführung eines empirischen Parameters α vorgeschlagen:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_r - \epsilon_{\infty}}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad \text{mit } 0 \leq \alpha < 1 \quad (2.34)$$

Hierbei wird von einer Verteilungsfunktion mehrerer Relaxationszeiten ausgegangen, deren Maximum bei τ_0 liegt. Die Cole-Cole-Gleichung enthält für den Spezialfall $\alpha=0$ die Debye-Gleichung. Mit der Substitution ^[67] $i^{\alpha} = \exp(i\frac{1}{2}\alpha\pi)$ erhält man für den Real- und den Imaginärteil:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{1}{2}(\epsilon_r - \epsilon_{\infty}) \left[1 - \frac{\sinh\{(1-\alpha)\ln(\omega\tau_0)\}}{\cosh\{(1-\alpha)\ln(\omega\tau_0)\} + \sin\frac{1}{2}\alpha\pi} \right] \quad (2.35a)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{1}{2}(\epsilon_r - \epsilon_{\infty}) \left[\frac{\cos\frac{1}{2}\alpha\pi}{\cosh\{(1-\alpha)\ln(\omega\tau_0)\} + \sin\frac{1}{2}\alpha\pi} \right] \quad (2.35b)$$

Die Graphen der Funktionen 2.35, aufgetragen gegen $\ln \omega$, zeigt

die Abbildung 2.5 ($\alpha=0.5$). Die durch die Cole-Cole-Gleichung beschriebenen Kurven sind zentrosymmetrisch (ϵ') bzw. symmetrisch (ϵ''), erstrecken sich jedoch gegenüber den zum Vergleich miteingezeichneten Debye-Kurven über einen weiteren Frequenzbereich. Aus trigonometrischen Überlegungen [1,56] erhält man für das Maximum der Verlustkurve:

$$\epsilon''_{\max} = \frac{\epsilon_r - \epsilon_\infty}{2} \frac{\cos \frac{1}{2} \alpha \pi}{1 + \sin \frac{1}{2} \alpha \pi} = \frac{\epsilon_r - \epsilon_\infty}{2} \cot \frac{\pi}{4} (1 - \alpha) \quad (2.36)$$

Diese Gleichung kann zur Bestimmung des Parameters α herangezogen werden. Die Abbildung 2.6 zeigt den Cole-Cole-Plot für $\alpha=0.5$; der Mittelpunkt des Halbkreises liegt unterhalb der Abszisse, welche von dem Kreisbogen unter den Winkeln $\frac{1}{2}\pi(1-\alpha)$ geschnitten wird.

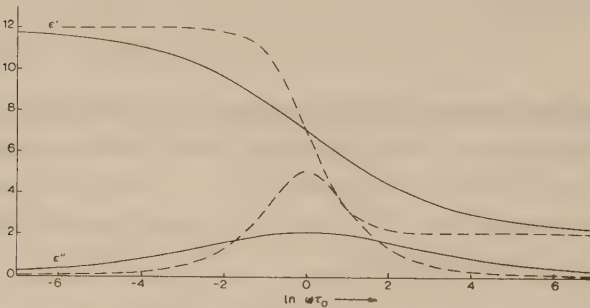


Abb. 2.5 : Frequenzabhängigkeit der komplexen DZ gemäß der Cole-Cole-Gleichung (—, $\alpha=0.5$) und der Debye-Gleichung mit einer Relaxationszeit (---) [56]

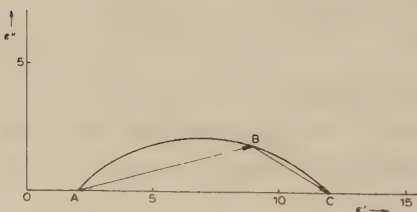


Abb. 2.6 : Cole-Cole-Plot für die Cole-Cole-Gleichung nach Lit.[68] ($\alpha=0.5$)

Eine weitere Modifizierung der Debye-Gleichung wurde von COLE und DAVIDSON [69,70] erarbeitet:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_r - \varepsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau_0)^\beta} \quad \text{mit } 0 < \beta \leq 1 \quad (2.37)$$

Auch ist für den Fall, daß der Parameter β den Wert 1 annimmt, die Debye-Gleichung enthalten. Die Trennung von Real- und Imaginärteil liefert:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_r - \varepsilon_\infty) (\cos \phi)^\beta \cos \beta \phi \quad (2.38a)$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_r - \varepsilon_\infty) (\cos \phi)^\beta \sin \beta \phi \quad (2.38b)$$

mit $\phi = \arctan \omega\tau_0$

Die der Literatur [68] entnommene Auftragung (Abb. 2.7, $\beta=0.5$) zeigt, daß beide Graphen der Funktionen 2.38 asymmetrisch sind. Das Verlustkurvenmaximum wird für eine Frequenz ω , die größer als $1/\tau_0$ ist, gefunden.

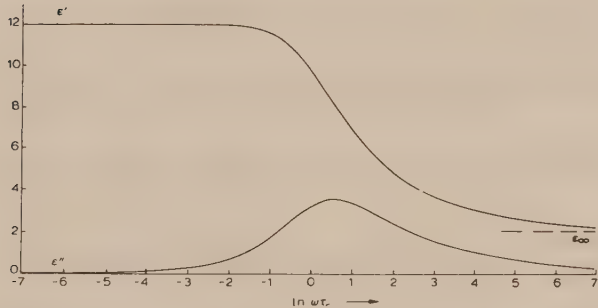


Abb. 2.7 : Frequenzabhängigkeit der komplexen DZ gemäß der Cole-Davidson-Gleichung ($\beta=0.5$) nach Lit.[68]

Ebenso ist der Cole-Cole-Plot asymmetrisch (Abb. 2.8). Der Schnitt mit der Abszisse erfolgt auf der niederfrequenten Seite rechtwinklig, auf der hochfrequenten Seite unter dem Winkel $\frac{1}{2}\pi\beta$.

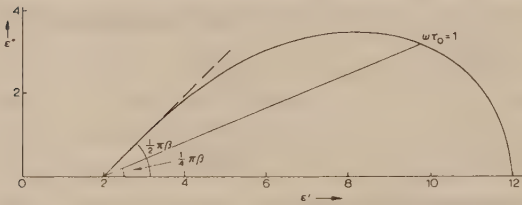


Abb. 2.8 : Cole-Cole-Plot für die Cole-Davidson-Gleichung
($\beta=0.5$) nach Lit.[68]

HAVRILIAK und NEGAMI ^[71] schlugen eine Kombination aus der Cole-Cole- und der Cole-Davidson-Gleichung vor:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_r - \epsilon_{\infty}}{\{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}\}^{\beta}} \quad (2.39)$$

Dieser Ausdruck geht für $\alpha=0$ in die Cole-Davidson-, für $\beta=1$ in die Cole-Cole-Gleichung über. Die Trennung von Real- und Imaginärteil liefert zwei komplizierte Formeln für ϵ' und ϵ'' ^[60]:

(2.40a):

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty} + (\epsilon_r - \epsilon_{\infty}) \frac{\cos \beta\phi}{\{1 + 2(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin \frac{1}{2}\pi\alpha + (\omega\tau_0)^{2(1-\alpha)}\}^{\beta/2}}$$

(2.40b):

$$\epsilon''(\omega) = (\epsilon_r - \epsilon_{\infty}) \frac{\sin \beta\phi}{\{1 + 2(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin \frac{1}{2}\pi\alpha + (\omega\tau_0)^{2(1-\alpha)}\}^{\beta/2}}$$

mit

$$\phi = \arctan \left[\frac{(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \cos \frac{1}{2}\pi\alpha}{1 + (\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin \frac{1}{2}\pi\alpha} \right]$$

Die Auftragungen von ϵ' bzw. ϵ'' gegen den Logarithmus der Frequenz sind für $\beta < 1$ wiederum asymmetrisch und zusätzlich bei $\alpha > 0$ analog dem Cole-Cole-Verhalten (vergl. Abb. 2.5) über einen größeren Frequenzbereich gedehnt. Gleiches gilt für den Cole-Cole-Plot, welcher ebenfalls Asymmetrie (Cole-Davidson) und einen Mittelpunkt unterhalb der Abszisse (Cole-Cole) aufweist. Da die Havriliak-Negami-Gleichung einen anpaßbaren Parameter mehr besitzt als die in ihr enthaltenen Einzelmodelle, werden die experimentellen Daten durch sie häufig besser wiedergegeben.

Eine nur die Verlustkurve beschreibende, ebenfalls empirische Gleichung wurde von FUOSS und KIRKWOOD ^[72] entwickelt:

$$\frac{\epsilon''_{\max}}{\epsilon''(\omega)} = \cosh \left[\delta \ln \left(\frac{\omega}{\omega_{\max}} \right) \right] \quad (2.41)$$

$\omega_{\max}$ entspricht hier der Frequenz, bei der das Maximum des Verlustes auftritt. Definiert man eine Relaxationszeit $\tau = 1/\omega_{\max}$, läßt sich Gleichung 2.41 umschreiben ^[48]:

$$\epsilon''(\omega) = \frac{2\epsilon''_{\max} (\omega\tau)^{\delta}}{1 + (\omega\tau)^{2\delta}} \quad (2.42)$$

Abgesehen von einer Proportionalitätskonstanten und dem Parameter δ ist die Debye-Gleichung (2.31b) enthalten.

Zusammenfassend soll noch einmal festgestellt werden, daß eine direkte physikalische Bedeutung der Parameter α, β und δ in den bisher vorgestellten Modellen nicht gegeben ist. Allgemein werden sie als Repräsentanten von Relaxationszeitenverteilungsfunktionen $y(\tau)$ in dem Sinne interpretiert, daß die Überlagerung mehrerer mikroskopischer Relaxationszeiten, welche dem Debye-Verhalten folgen, auftritt. Nach DANIEL ^[67] lassen sich die Verteilungsfunktionen mit den Meßgrößen der Frequenzdomäne

wie folgt verknüpfen:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty} + \int_0^{\infty} \frac{y(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.43a)$$

$$\epsilon''(\omega) = \int_0^{\infty} \frac{y(\tau) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau \quad (2.43b)$$

Ist die Frequenzabhängigkeit von ϵ^* bekannt, so besteht prinzipiell die Möglichkeit, $y(\tau)$ zu bestimmen. Dies wurde auch für die vorgestellten Modelle in der Literatur durchgeführt (s. z.B. BÖTTCHER ^[67]). Beispielsweise sind die Relaxationszeiten bei der Cole-Cole- und der Fuoss-Kirkwood-Gleichung in der logarithmischen Darstellung symmetrisch um τ_0 verteilt. In der Cole-Davidson-Form liegt das Maximum von $y(\tau)$ bei τ_0 , während die kürzeren Relaxationszeiten gemäß dem Parameter β verteilt sind. Diese Deutungen sind jedoch unbefriedigend, da es eigentlich schwer einzusehen ist, daß Verteilungsfunktionen unterschiedlicher Form auftreten sollen.

Die allgemeinste Feststellung über die Relaxation betrifft die Beziehung zwischen Real- und Imaginärteil der DZ. Daß ein Zusammenhang gegeben ist, läßt sich anhand der Gleichungen (2.43a,b) erkennen. Sowohl $\epsilon'(\omega)$ als auch $\epsilon''(\omega)$ sind Funktionen von $y(\tau)$, welche prinzipiell aus beiden berechnet werden kann. Somit müssen $\epsilon'(\omega)$ und $\epsilon''(\omega)$ auch eine Funktion der jeweiligen anderen Größe sein. Der nicht leicht abzuleitende mathematische Zusammenhang (s. z.B. JONSCHER ^[65], BÖTTCHER ^[66]) wird durch die sogenannten KRONIG-KRAMERS-Beziehungen ausgedrückt, welche für lineare Dielektrika gelten, deren Konstitution sich innerhalb des betrachteten Zeitintervalls nicht ändert und welche zusätzlich dem Kausalitätsprinzip folgen (d.h. keine Reaktion vor der Anregung des Systems) ^[67]. Sie sind gegeben

als

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x \varepsilon''(x)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (2.44a)$$

$$\varepsilon''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon'(x) - \varepsilon_{\infty}}{x^2 - \omega^2} dx \quad (2.44b)$$

Hierin ist die Integrationsvariable x reell. Die Gleichungen lassen sich auch für die dielektrische Suszeptibilität ($\chi = \varepsilon - 1$, $\chi^*(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega)$) ausdrücken als [69]

$$\chi'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x \chi''(x)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (2.45a)$$

$$\chi''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\chi'(x)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (2.45b)$$

Die Kronig-Kramers-Beziehungen lassen sich generell zur Beschreibung linearen dielektrischen Verhaltens einsetzen. Sie bieten sich zum Beispiel bei der Auswertung im IR-Bereich an, da dort der Realteil der DZ nur schwer direkt bestimmbar ist und somit über die Gleichungen aus Absorptionsmessungen berechnet werden kann. Möglichkeiten der numerischen Anwendung, von denen im Rahmen dieser Arbeit jedoch kein Gebrauch gemacht wird, finden sich bei JONSCHER [68] und FORSMAN [48].

2.3.3. Die Jonscher-Gleichung

Die logarithmische Auftragung des Imaginärteils der dielektrischen Suszeptibilität $\chi''(\omega)$ gegen $\ln \omega$ liefert für viele Substanzen den in Abbildung 2.9 skizzierten Verlustkurvenverlauf. Für Frequenzen ober- und unterhalb von $\chi''_{\max}$ resultieren in den meisten Fällen Geraden, deren Steigungen sich durch die Parameter m und $1-n$ beschreiben lassen. Der Realteil $\chi'(\omega)$ zeigt oberhalb $\omega_{\max}$ eine $\chi''(\omega)$ entsprechende Steigung. Diesen

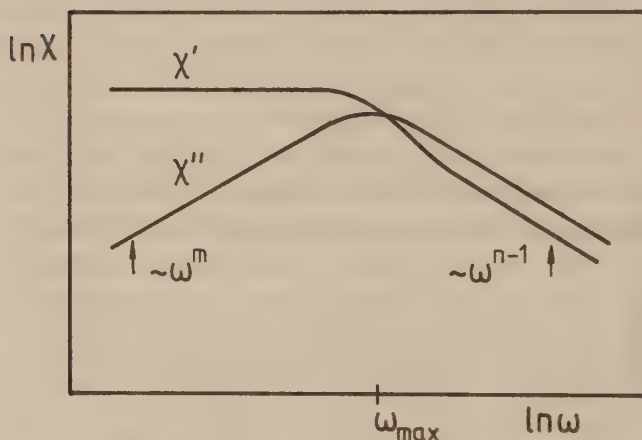


Abb. 2.9 : Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Suszeptibilität

Sachverhalt formulierte JONSCHER [69,73,74] in einer von ihm als "universell" bezeichneten Gesetzmäßigkeit: oberhalb des Verlustkurvenmaximums gilt für alle dielektrischen Systeme die Proportionalität

$$\chi'(\omega) \sim \chi''(\omega) \sim \omega^{n-1} \quad (2.46)$$

mit dem Exponenten $0 \leq n < 1$. Demzufolge stehen Real- und Imaginärteil der Suszeptibilität hier in einem frequenzunabhängigen Verhältnis,

$$\frac{\chi''(\omega)}{\chi'(\omega)} = \cot(n\pi/2) \quad (2.47)$$

welches, anschaulich ausgedrückt, dem Verhältnis des Energieverlustes pro Radiant zur gespeicherten Energie entsprechen soll [65].

Auch anhand der Kronig-Kramers-Beziehungen läßt sich zeigen, daß für hohe Frequenzen ein paralleler Verlauf von $\chi'(\omega)$ und $\chi''(\omega)$ resultiert. Hierbei ergibt sich ein Widerspruch zum Debye-Modell, welches in der logarithmischen Darstellung der Suszeptibilität für den Realteil gerade die doppelte Steigung des Imaginärteils aufweist ($d \ln \chi' / d \ln \omega = -2$, $d \ln \chi'' / d \ln \omega = -1$). Die Erweiterungen der Debye-Theorie, also die Cole-Cole-, Cole-Davidson- und die Havriliak-Negami-Gleichungen hingegen liefern den parallelen Verlauf von χ' und χ'' in der $\ln \chi - \ln \omega$ -Darstellung [48].

Das universelle Potenzgesetz gilt laut JONSCHER für alle physikalischen Strukturen (Einkristalle, polykristalline, amorphe und glasartige Modifikationen), alle chemischen Bindungstypen und Polarisationspezies (Dipole, Ionen, "hopping electrons") in allen geometrischen Konfigurationen (von Bulkphasen bis zu molekularen Schichtdicken).

Anhand der empirischen Analyse einer großen Anzahl von experimentellen Daten verschiedener Autoren konnte JONSCHER [65,73] zeigen, daß dipolare Systeme unterhalb von $\omega_{\max}$ einem zweiten

Potenzgesetz folgen (s. Abb. 2.9); es gilt:

$$\chi''(\omega) \sim \omega^m \quad (2.48)$$

$$\chi'(\omega) = \chi(0) - \frac{1-n}{m} (\omega/\omega_p)^m \cos(n\pi/2) \quad (2.49)$$

mit $0 < m \leq 1$. $\chi(0)$ bedeutet hierin die statische Suszeptibilität, ω_p ist ein anpassbarer Frequenzparameter. Durch Kombination der beiden Potenzgesetze (2.46) und (2.48) erhielt JONSCHER [73] einen empirischen Ausdruck für die Verlustkurve:

$$\epsilon''(\omega) = \chi''(\omega) = \frac{A'}{(\frac{\omega}{\omega_1})^{-n} + (\frac{\omega}{\omega_2})^{1-n}} \quad (2.50)$$

Mit den Definitionen:

$$\omega_p^{1-n+m} = \omega_1^m \omega_2^{1-n} \quad (2.51)$$

$$A = A' \left(\frac{\omega_p}{\omega_1} \right)^m \quad (2.52)$$

vereinfacht sich Gleichung (2.50) zu:

$$\epsilon''(\omega) = \frac{A}{(\frac{\omega}{\omega_p})^{-n} + (\frac{\omega}{\omega_p})^{1-n}} \quad (2.53)$$

Die Frequenz ω_p ist nur für $m = 1-n$ mit der Frequenzlage des Verlustmaximums identisch, da dann eine symmetrische Verlustkurve resultiert (hierfür folgt $\epsilon''_{\max} = \epsilon''(\omega=\omega_p) = A/2$); ansonsten gilt die Beziehung:

$$\omega_{\max} = \left[\frac{m}{1-n} \omega_p^{m+1-n} \right]^{1/(m+1-n)} \quad (2.54)$$

Für $m=1$ und $n=0$ ist in der Jonscher-Gleichung die Debye-Gleichung des Imaginärteils der komplexen DZ (Gl.2.31b) enthalten.

Ferner sollte noch angemerkt werden, daß die Fouriertransforma-

tion des universellen Gesetzes (2.46) oberhalb $\omega_{\max}$ für den Depolarisationsstrom die Proportionalität $i(t) \sim t^{-n}$ mit $0 < n < 1$ liefert, welche als Curie-von Schweidler-Gesetz (VON SCHWEIDLER [75]) seit achtzig Jahren bekannt ist. Aus der Fouriertransformation der Gleichungen (2.48, 2.49) für $t \gg 1/\omega_{\max}$ folgt $i(t) \sim t^{-1-m}$ mit $0 < m < 1$, so daß beide Potenzgesetze die Antwort eines dipolaren Systems in der Zeitdomäne beschreiben, wenn in der Frequenzdomäne dielektrischer Verlust beobachtet wird.

Die physikalische Rechtfertigung der empirischen Jonscher-Beziehung wurde nachträglich mit einer neueren Theorie erbracht, welche im folgenden Unterkapitel kurz erläutert wird.

2.3.4. Das Modell von Dissado und Hill

DISSADO und HILL [76,79] stellten noch einmal fest, daß die bis zu diesem Zeitpunkt vorliegenden Interpretationsversuche der dielektrischen Relaxation in dichten Phasen hauptsächlich auf der Debye-Theorie und ihren entsprechenden empirischen Erweiterungen basierten. Die Debye-Theorie betrachtet, wie bereits erwähnt, nur die Bewegungen eines einzelnen Dipols innerhalb eines umgebenden viskosen Mediums, ohne die Wechselwirkungen mit benachbarten Dipolen explizit zu berücksichtigen. Demzufolge sind die entsprechenden Verallgemeinerungen nur als Superposition einzelner Debye-Vorgänge zu verstehen. DISSADO und HILL schlagen nun korrelierte Relaxationsprozesse vor. In ihrer "Viel-Teilchen"-Theorie kann die Bewegung eines Moleküls durch Wechselwirkung mit Nachbarmolekülen beeinflusst werden.

Ihre Theorie beruht unter anderem auf der Annahme der Existenz von Clustern [92] (oder allgemeiner: korrelierten Zuständen);

drei voneinander unabhängige Vorgänge mit unterschiedlichen Zeitabhängigkeiten sollen das molekulare Geschehen bestimmen, nämlich erstens ein mit relativ geringer Geschwindigkeit ablaufender Austausch zwischen verschiedenen Clustern ("inter-cluster-vibrations" bzw. "-relaxations"), zweitens ein thermisch aktivierter Relaxationsvorgang mittlerer Geschwindigkeit von Dipolen über verschiedene Orientierungen trennende Potentialbarrieren, welcher durch eine exponentielle Zeitabhängigkeit analog dem Debye-Verhalten beschreibbar ist, und drittens ein sehr schneller Vorgang, der den Schwingungen innerhalb der Cluster ("intra-cluster-vibrations") zuzuordnen ist. Als Resultat quantenmechanischer Überlegungen und Störungsrechnungen führten DISSADO und HILL für den langsamen und den schnellen Vorgang die beiden Parameter m und n ein, welche letztlich als Maß der jeweiligen Korrelation dieser Vorgänge und damit als Ordnungsparameter interpretiert werden. Beide Parameter können, analog der Jonscher-Gleichung, Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Für die "inter-cluster-vibrations" bedeutet $m \rightarrow 1$ eine breite Verteilung von möglichen Clusterstrukturen, die aufgrund des intensiven Austausches von Molekülen zwischen den verschiedenen korrelierten Clustern resultiert. Für $m \rightarrow 0$ wird nur noch ein Ensemble von nahezu identischen Clusterstrukturen, welche nebeneinander vorliegen, vorhergesagt. Der die "intra-cluster-vibrations" beschreibende Parameter n wird für den Fall, daß er gegen eins geht, als Ausdruck hoher Korrelation dieser Vorgänge und demzufolge einer hohen Ordnung innerhalb der Cluster verstanden, während für $n \rightarrow 0$ unkorrelierte Bewegungen angenommen werden. Mit fallender Temperatur wird n aufgrund der zunehmenden Ordnung innerhalb der Cluster größer; für den den langsamen Vorgang beschreibenden Parameter m wird eine Abnahme erwartet.

Für die Verknüpfung dieser drei Vorgänge konnten DISSADO und HILL einen Ausdruck sowohl für die Zeitdomäne als auch durch Fouriertransformation desselben für die Frequenzdomäne ableiten. Auf die Wiedergabe der sehr komplizierten Gleichungen wird hier verzichtet, da sie nicht zur Beschreibung der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Daten eingesetzt werden. Es sollte jedoch noch festgestellt werden, daß aus dem Dissado-Hill-Modell für den Imaginärteil der Suszeptibilität die Proportionalitäten $\chi''(\omega) \sim \omega^{n-1}$ für Frequenzen oberhalb und $\chi''(\omega) \sim \omega^n$ für Frequenzen unterhalb des Verlustkurvenmaximums folgen, während in der Nähe von $\chi''_{\max}$ die Proportionalität $\chi''(\omega) \sim (1+i\omega\tau)^{-1}$ gilt. Dies deckt sich mit dem durch die Jonscher-Gleichung empirisch beschriebenen Verhalten dipolarer Materialien.

3. Dielektrische Eigenschaften plastischer Kristalle

Eine besondere Klasse meist organischer Verbindungen stellen die sogenannten "Plastischen Kristalle" dar. Diese Bezeichnung wurde aufgrund ihrer häufig wachsartigen Konsistenz von TIMMERMANS [78] eingeführt.

Von den beiden in einem kristallinen Festkörper normalerweise bestehenden Ordnungsprinzipien, die Positions- und die Orientierungsfernordnung, geht letztere bei der Umwandlung in eine plastische Phase verloren, so daß die Moleküle auf ihren Gitterplätzen ein gewisses Maß an Orientierungsfreiheit besitzen. Die Folge hiervon sind hochfrequente Umlagerungen zwischen energetisch gleichwertigen oder ähnlichen Orientierungen, welche aus sterischen Gründen kooperativ erfolgen. Die in der Literatur verwendeten Bezeichnungen "Orientationally Disordered Crystals" (ODIC) und "Rotatorphasen" beschreiben den vorliegenden Sachverhalt insofern treffender.

Polare Substanzen, welche plastische Phasen ausbilden, lassen sich besonders gut mittels dielektrischer Messungen untersuchen, da sich ihre Moleküle unter dem Einfluß eines angelegten elektrischen Feldes ausrichten können und somit einen großen Beitrag zur Gesamtpolarisation liefern. Abbildung 3.1 zeigt zur Verdeutlichung die Temperaturabhängigkeit der statischen Dielektrizitätszahl einer normal kristallisierenden und einer plastischen Substanz in schematischer Form. Die DZ einer polaren Substanz beträgt in der kristallinen Phase mit positioneller und orientierungsmäßiger Fernordnung etwa 2-3; am Schmelzpunkt steigt sie auf das Vielfache dieses Wertes (Abb. 3.1 a). Diese starke Zunahme der DZ wird bei ODIC's bereits bei der Fest-Fest-Umwandlung (Temperatur T_u) in die Rotatorpha-

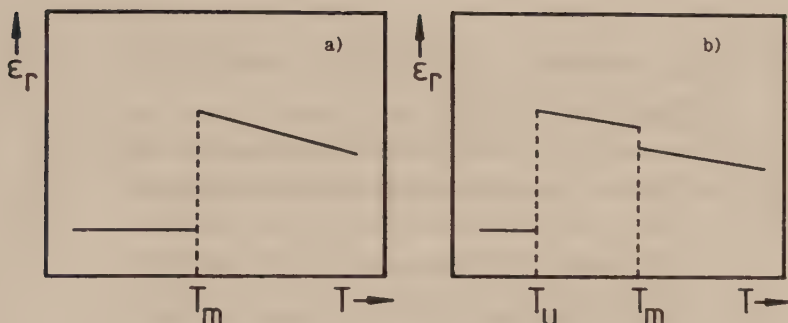


Abb. 3.1 : a) DZ einer polaren kristallinen Substanz

b) DZ einer polaren plastischen Substanz

se beobachtet, während am Schmelzpunkt T_m nur noch eine geringe Änderung auftritt, die sowohl zu einer höheren DZ wie z.B. beim Cyclohexanol [6,31] als auch zu einer niedrigeren DZ (z.B. tertiäres Butylchlorid [5,26]) in der Flüssigkeit führen kann. Des weiteren können zwischen T_u und T_m mehrere plastische Phasen existieren (z.B. Cyclopentanol [1]), welche häufig dielektrisch unterscheidbar sind.

Ferner zeigen plastische Phasen im Frequenzbereich von 10^6 bis 10^{12} Hz dielektrische Absorption, hervorgerufen durch die verzögerte Gleichgewichtseinstellung der Dipole [79]. Die über Messung der komplexen DZ zugänglichen Aktivierungsenergien der Reorientierungen betragen für nicht-assoziierte Rotatorphasen ca. 10 kJ mol^{-1} .

Charakteristisch für plastische Kristalle sind ferner die folgenden Eigenschaften [90,81,82]:

- sie sind globular oder annähernd globular, d.h. sie sind entweder symmetrisch um ein Zentralatom (z.B. CCl_4) oder ergeben bei der Rotation um eine ihrer Achsen einen sphärischen Körper.

- sie kristallisieren in Gittern höchster Symmetrie (kubisch, seltener hexagonal)
- sie haben, verglichen mit ähnlichen nicht-plastischen Substanzen, eine hohe Schmelztemperatur und eine niedrige Schmelzentropie [Kriterium nach TIMMERMANS $\Delta S_m < (5/2)R$]
- ihr Dampfdruck ist relativ hoch
- die Aktivierungsenergien für die Selbstdiffusion betragen ca. 50 - 150 kJ mol⁻¹

Neben dielektrischen Untersuchungen liefern die verschiedensten Meßmethoden Informationen über die Eigenschaften dieser Substanzklasse. Hierzu gehören kalorische Messungen wie DSC [10,83, 84], DTA [22,23,85], pVT- [86] und Ultraschallmessungen [11,87, 89,90], ferner [79] NMR, Röntgenstrukturanalyse, ESR, Infrarotspektroskopie und inelastische Neutronenstreuung. Einen guten Überblick der experimentellen Methoden geben SHERWOOD [16], SCHMID [79] und PARSONAGE u. STAVELEY [88].

4. Apparatur

Die Messungen dieser Arbeit wurden an einer ursprünglich von WÜRFLINGER entwickelten Hochdruckapparatur durchgeführt. Beschreibungen finden sich in der Literatur bei WÜRFLINGER ^[1,2], LEDWIG ^[4], WILMERS ^[3] und PINGEL ^[6]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden jedoch wesentliche Teile verändert bzw. neu entwickelt, so daß eine ausführliche Beschreibung erforderlich ist.

4.1. Prinzip der Gesamtanordnung

Die Gesamtapparatur ist in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt. Sie gestattet dielektrische Messungen an flüssigen und festen Phasen im Temperaturbereich von ca. 160 bis 350 K und bis zu Drücken von 300 MPa.

Das Druckmedium, hier Argon, wird einer Druckgasflasche (G) entnommen, mit Hilfe eines elektrisch betriebenen Gasmembran-kompressors (GMK) verdichtet und über ein System von Hochdruckkapillaren und Ventilen von unten in den Autoklaven (A) geleitet. Der Druck im System wird an zwei Bourdonmanometern (M_2 und M_3) abgelesen. Ein weiteres Manometer (M_1) erlaubt die Kontrolle des zum Betrieb des Kompressors nötigen Vordrucks.

Der Autoklav wird mit einem Bridgmanstempel (B) verschlossen, an dem die verschiedenen Meßzellen (K, s. Kap. 4.3.) befestigt sind. Der Stempel besitzt zwei elektrische Hochdruckdurchführungen, über die der Anschluß des Impedanzanalysators (hp) erfolgt. Über einen den Autoklaven umgebenden zylindrischen Temperiermantel (TM) erfolgt die Einstellung der gewünschten Meßtemperatur: tiefe Temperaturen werden durch För-

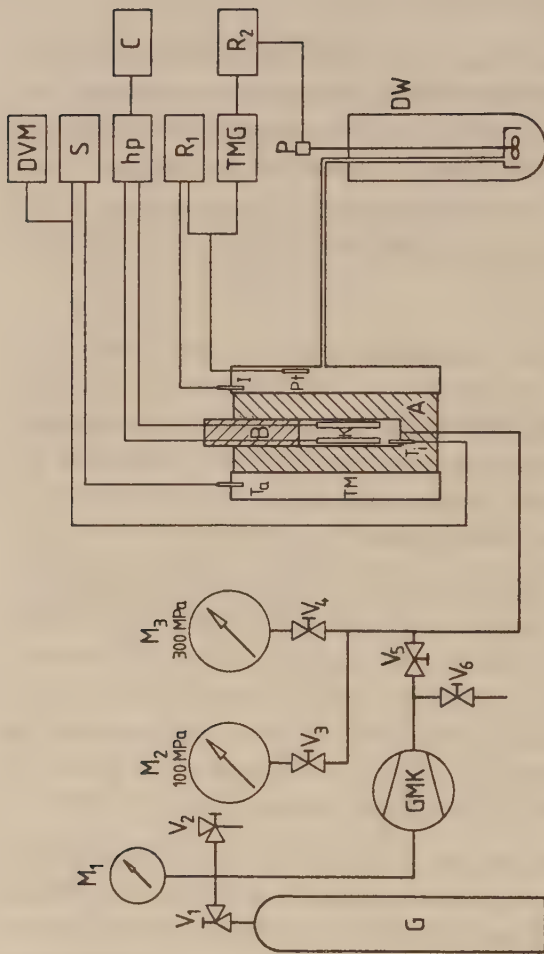


Abbildung 4.1 : Schematische Darstellung der Gesamtapparatur

G	Druckgasflasche	B	Bridgmanstempel	DVM	Digitalvoltmeter	P	Flügelradpumpe
V	Ventile	A	Autoklav	S	Zweikanalschreiber	DW	Dewar
M	Manometer	K	Meßkondensator	hp	Impedanzanalysator		
GMK	GasmembranKompressor	I	Innenleiterheizung	C	Computer		
TM	Temperiermantel	Pt	Platinwiderstands-	R _{1,2}	Regler		
T _{s,1}	Thermoelemente		thermometer	TMG	Temperaturmeßgerät		

dern von flüssigem Stickstoff mit Hilfe einer Flügelradpumpe (P) in das im Temperiermantel befindliche Kühlschlangensystem erzielt. Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur erreicht man durch den Betrieb eines elektrischen Innenheizleiters (I), welcher ebenfalls integriert ist. Die über zwei Regler (R_1 , R_2) gesteuerte Leistung wird von einem Platinwiderstandsthermometer kontrolliert.

Die Temperaturmessung erfolgt mit zwei Thermoelementen sowohl direkt unterhalb der Meßzelle im Autoklaveninneren (T_1) als auch an dessen Außenwandung (T_a). Die Thermospannungen werden mit einem Zweikanalschreiber (S) aufgezeichnet. Zusätzlich kann die Thermospannung T_1 an einem Digitalvoltmeter (DVM) abgelesen werden.

4.2. Der Autoklav

Der Autoklav ist aus einer gehärteten Kupfer-Beryllium-Legierung gefertigt und im Temperaturbereich von 90-330 K bis zu Drücken von 300 MPa belastbar. Abbildung 4.2 zeigt ihn im Schnitt.

Er wird mit einem Bridgmanstempel (n), der von einer Sechskantmutter (b) in seinem Sitz gehalten wird, verschlossen. Die Mutter preßt über einen Druckring (e) eine Polyethylendichtung (f) zusammen, welche den Autoklaven abdichtet. Stempel, Mutter und Druckring sind ebenfalls aus der Kupfer-Beryllium-Legierung hergestellt. Es stehen zwei Stempel zur Verfügung: zum einen jener, der mit der von WÜRFLINGER konzipierten Meßzelle verwendet wird und der hier eingezeichnete, im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelte Stempel. Dieser weist, analog zum

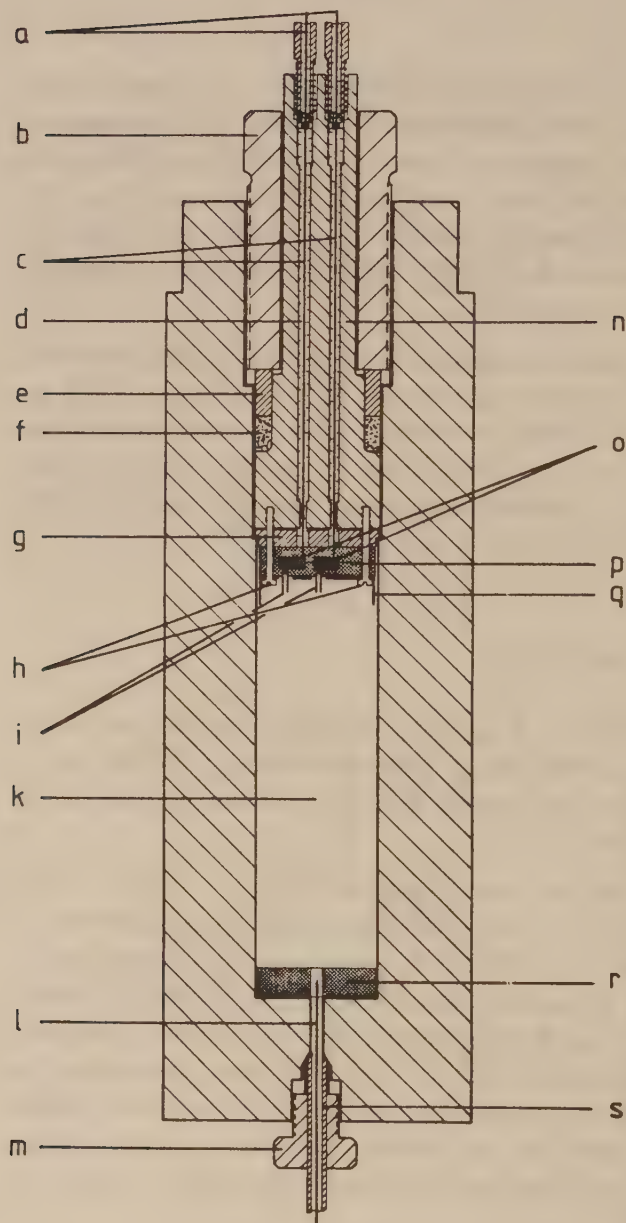


Abb. 4.2 : Der Autoklav

Legende zur Abb. 4.2

- a Anschlüsse für die Koaxialkabel
- b Sechskantschraube
- c elektrische Durchführungen
- d Isolierung aus Teflon
- e Druckring
- f Dichtungsring
- g Abschlußplatte (Edelstahl)
- h Messingschrauben
- i Elektrodenanschlüsse
- k Raum für die Meßzellen
- l Thermoelement
- m Hochdruckanschluß
- n Bridgmanstempel
- o Messingschuhe
- p Teflonscheiben
- q Halteklammer
- r Teflonscheibe
- s Hochdruckkapillare

älteren Stempel, zwei Bohrungen für die hochdruckfesten elektrischen Durchführungen (c) auf, welche am oberen Ende Steckkontakte (a) zum Anschluß der Koaxialkabel tragen. Die Durchführungen werden nach dem Bridgmanprinzip abgedichtet. Auf die beiden Stahldrähte (1 mm Φ) sind Metallscheiben hart aufgelötet, die gegen Ringe aus RCH 1000 drücken. Als Druckringe dienen Scheiben aus Vulkanfiber [F17]. Die zur Dichtung notwendige Vorspannung wird durch die beiden an der Stempeloberseite befindlichen Schrauben (Cu-Be-Legierung) erreicht. Die Leitungen sind durch Teflonschläuche (d) gegen Masse elektrisch isoliert. Eine Platte aus Edelstahl (g) mit einem Füllkörper aus Teflon (p) und einer Halteklammer aus Kupfer (q) zur Fixierung der Meßzellen, welche mit zwei Messingschrauben (h) befestigt sind, bilden den unteren Abschluß des Bridgmanstempels. In den Teflonkörper sind zwei Messingschuhe (o) eingebettet. Mit diesen sind die Durchführungen fest verlötet; zwei Steckkontakte (i) dienen dem Anschluß der Meßzellen.

Die Kondensatoren füllen die insgesamt 260 mm tiefe Sackbohrung (k) des Autoklaven aus. Bei Verwendung der von WÜRFLINGER entwickelten Zelle kleidet ein Rohr aus Teflon die Autoklawenwandung aus und sorgt für die elektrische Isolation gegen Masse.

Ein weiterer Füllkörper aus Teflon (r) am Boden verringert das zur Verfügung stehende Volumen und vermindert so die Konvektion.

Das druckübertragende Gas wird durch eine an einer Bohrung an der Unterseite des Autoklaven angeschlossenen und von einer Sechskantmutter (m) gehaltenen Hochdruckkapillare (s) in den Autoklaven geleitet. Durch die Kapillare werden auch die Anschlüsse des Thermoelementes (l) zur Messung der Innentemperatur geführt.

4.3. Beschreibung der Meßzellen

Im Laufe dieser Arbeit standen insgesamt drei Meßzellen zur Verfügung, die im folgenden mit Kondensator I, II und III bezeichnet werden.

4.3.1. Der Kondensator I

In Abbildung 4.3 ist die von WÜRFINGER ^[1,2,3] entwickelte Meßzelle, ein Zylinderkondensator aus V4A-Stahl, im Schnitt dargestellt.

Die Kondensatorflächen werden durch zwei konzentrische Rohre (g,h) gebildet, deren Abstand ungefähr 1 mm beträgt. Sie werden durch ein System aus Polyethylen- (n), Teflon- (m,q) und O-Ringen (c, Perbunan) elektrisch voneinander isoliert. Zusammengehalten werden die Teile von einer Schraubkappe (b), die ebenfalls den Anschluß der äußeren Elektrode (a) trägt. Die Zuleitung der inneren Elektrode ist fest auf einer Messingschraube (l) montiert. Am unteren Ende des Kondensators befindet sich die Einfüllöffnung, die mit einem Dichtungskonus (r) und einer Sechskantmutter (s) verschlossen wird.

Um ein Lösen des druckübertragenden Gases zu verhindern, wird ein beweglicher Kolben eingesetzt, welcher in der inneren Zylinderelektrode geführt wird und die Substanz aus dem Vorratsvolumen (p) durch mehrere Bohrungen (j) an der Elektrodenbasis in den Meßraum zwischen den Zylindern drückt. Er besteht aus zwei Teilen (d und f), zwischen denen sich eine Indiumdichtung befindet. Der zwischen beiden Teilen verbleibende Hohlraum bewirkt die Abdichtung nach dem Prinzip der

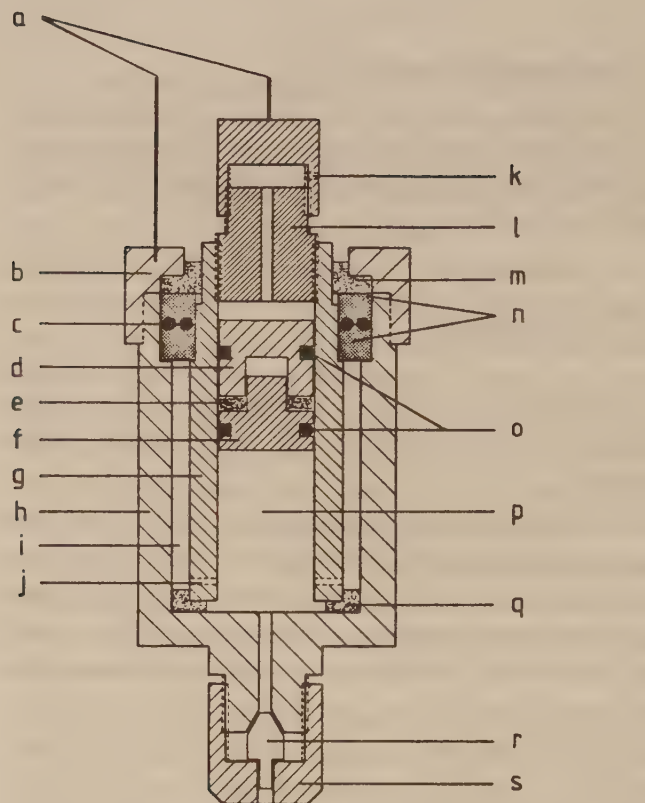


Abb. 4.3 : Der Kondensator I

a	Elektrodenanschlüsse	k	Gaseinlaß
b	Überwurfmutter	l	Messingverschraubung
c	O - Ringe	m	Teflonring
d, f	Teile des beweglichen Kolbens	n	Polyethylenringe
e	Indiumdichtung	o	O - Ringe
g	innere Elektrode	p	Substanzvorratsvolumen
h	äußere Elektrode	q	Teflonring
i	Meßraum	r	Konusdichtung
j	Bohrungen für den Substanzdurchtritt	s	Sechskantmutter

nicht unterstützten Fläche. Zur Vordichtung bei niedrigen Drücken bzw. dem Evakuieren zur Füllung der Zelle sind beide Kolbenhälften mit O-Ringen aus Perbunan (o) versehen. Die Gaszufuhr erfolgt über eine Bohrung (k) in der Messingschraube (l).

Durch festes Anziehen der Schraubkappe (b) bis an die Fließgrenze der Kunststoffteile (m, n) wird für Messungen an flüssigen und plastisch-kristallinen Phasen eine zuverlässige Dichtung erzielt; jedoch kommt es bei normal-kristallinen, teils recht spröden Phasen aufgrund von Druckgradienten und den damit verbundenen Kräften auf die Dichtungsringe häufiger zu Gas-einbrüchen. Ferner ist ein weiterer Nachteil anzuführen: der Anschluß der Kapazitätsmeßbrücke erfolgt zwar dreipolig, d.h. der Autoklav und der Brigmanstempel sind mit den Abschirmungen der Koaxialkabel verbunden; jedoch treten aufgrund des zweipoligen Charakters der eigentlichen Meßzelle Streu- und Zusatzkapazitäten auf, welche die Größenordnung der Leerkapazität erreichen.

Aus diesen Gründen wurde im Rahmen dieser Arbeit sogenannte dreipolige Meßzellen entwickelt, die in den folgenden Abschnitten beschrieben werden.

4.3.2. Das Prinzip dreipoliger Kondensatoren

Unter einer dreipoligen Meßanordnung versteht man eine Elektrodenkombination, bei der die zu untersuchende Substanz das Dielektrikum einer Durchgriffskapazität ist. Die Durchgriffskapazität ist die Kapazität zwischen zwei Kondensatorelektroden, die nicht mit Erde verbunden sind. Jedoch haben beide Elektroden eine verlustbehaftete Kapazität gegen Masse. Durch

das Einfügen von auf Massepotential liegenden Schutzringen (engl.: guard electrodes) ergibt sich ein genau definierter Meßraum: Streukraftlinien, die durch das Isoliermaterial zwischen den beiden Elektroden gehen würden, treffen auf den Schutzring und werden nur für die Massekapazitäten wirksam; außerdem wird das störende Randfeld eliminiert. Durch entsprechenden Anschluß des Meßgerätes muß sichergestellt sein, daß die verlustbehafteten Massekapazitäten in die Messung nicht eingehen. Wird die gesamte Anordnung dann noch in einen geerdeten Metallbehälter eingebaut, und werden die Anschlüsse der Elektroden zusätzlich abgeschirmt, so treten im Idealfall keine zu berücksichtigenden Zusatz- und Streukapazitäten mehr auf.

Solche dreipoligen Meßzellen für den Betrieb in Hochdruckanlagen wurden u.a. schon von SCAIFE und LYONS ^[7,8] und MOPSIK ^[9] entwickelt. MOPSIK kombinierte den Kondensator zusätzlich mit einer dilatometrischen Einrichtung zur Messung von pVT-Daten. Die Druckübertragung auf die Meßsubstanzen erfolgte bei den in der Literatur beschriebenen Apparaturen mit Hilfe von Metallfaltenbälgen; Druckmedien waren Isopentan ^[9] bzw. Hydrauliköl ^[7,8], welche mit Hilfe von Spindelpressen komprimiert wurden.

Ein Ziel dieser Arbeit bestand nun darin, dreipolige Meßzellen für den Betrieb in dem vorhandenen gasgedrückten Autoklaven zu entwickeln. Hierbei konnte das bereits beim Kondensator von WÜRFLINGER verwendete Druckübertragungsprinzip mit Hilfe des zweiteiligen, beweglichen Kolbens übernommen werden.

4.3.3. Der Kondensator II

In der Abbildung 4.4 ist der Kondensator II im Schnitt dargestellt; Abbildung 4.5 zeigt ihn zum besseren Verständnis in einer perspektivischen Explosionszeichnung mit einem 120° Schnitt. Er entspricht dem Prinzip eines Zylinderkondensators mit Schutzelektroden; alle Metallteile sind aus V4A-Stahl gefertigt.

Die Kondensatorflächen werden aus zwei koaxialen Metallzylindern (t und u) gebildet. Ihr Abstand zueinander beträgt 0.8 mm.

Die Elektrodenanordnung, bestehend aus innerer (t), äußerer (u) und oberer Schutzelektrode (h), zeigt die Abbildung 4.5 im Detail. Über den als Schraube ausgebildeten Kopf der inneren Elektrode ist der obere Schutzring geschoben; eine Scheibe aus Vulkanfiber (g), die mit Bohrungen für den Substanzdurchtritt in den Meßraum (i) versehen ist, sorgt für die nötige elektrische Isolation. Der Schutzring liegt auf der oberen der beiden, fest mit der äußeren Elektrode verbundenen Kappen aus glasfaserverstärktem Teflon (i). Beide Elektroden besitzen in Sackbohrungen eingebrachte BNC-Kontaktbuchsen, in die die beiden Elektrodenanschlüsse (a) mit ihren BNC-Steckern eingeführt werden. Diese Anschlüsse sind aus einadrigem Thermocoax [F1] gefertigt, einem 0.8 mm starken Kupferdraht, der in Magnesiumoxid eingebettet und somit gegen Masse isoliert und von einer Stahlkapillare (1.5 mm Φ) umgeben ist. Das Packungsmaterial ist druckfest [10,11]. Um Undichtigkeiten völlig auszuschließen, sind die Enden der Leitungen mit einem druck- und temperaturbeständigen Zweikomponentenklebstoff [F2] behandelt. Die beiden Durchführungen sind in eine mit einem Sechskant versehene Verschlußschraube (q) hart eingelötet.

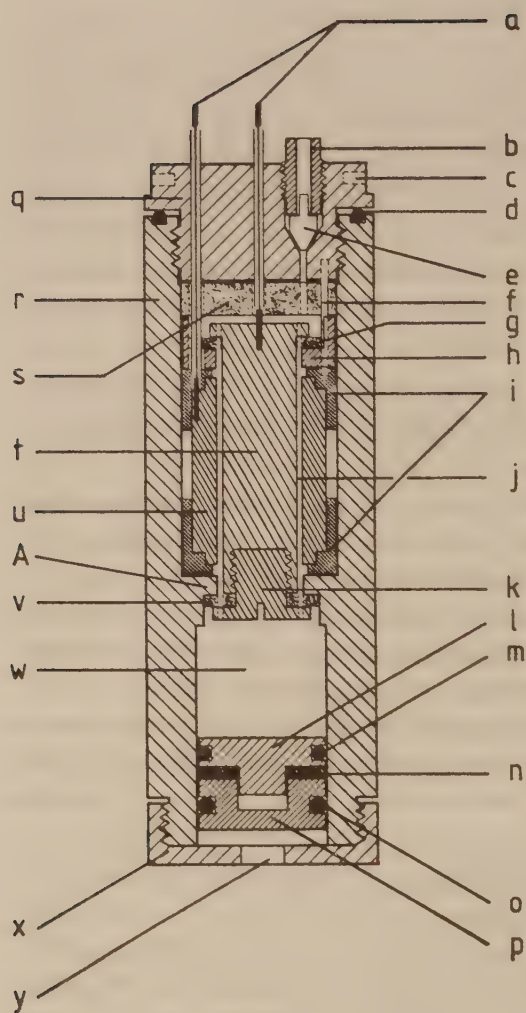


Abb. 4.4 : Der Kondensator II im Schnitt

Legende zu den Abb. 4.4 und 4.5

- a elektrische Durchführungen mit Steckkontakten
- b Inbusschraube
- c 4 Gewindebohrungen
- d Nut mit O - Ring
- e Dichtungskonus
- f 2 Führungsstangen
- g Distanzscheibe aus Vulkanfiber
- h oberer Schutzring
- i Kappen aus glasfaserverstärktem Teflon
- j Meßraum
- k Schraube zur Fixierung der inneren Elektrode
- l,p Teile des beweglichen Kolbens
- m,o Nuten mit O - Ringen
- n Indiumdichtung
- q Verschlußschraube
- r Kondensatortopf
- s Füllkörper aus Teflon
- t innere Zylinderelektrode
- u äußere Zylinderelektrode
- A unterer Schutzring
- v Distanzscheibe aus Vulkanfiber
- w Substanzvorrat
- x Schraubkappe
- y Gaseinlaß
- z Gewinde

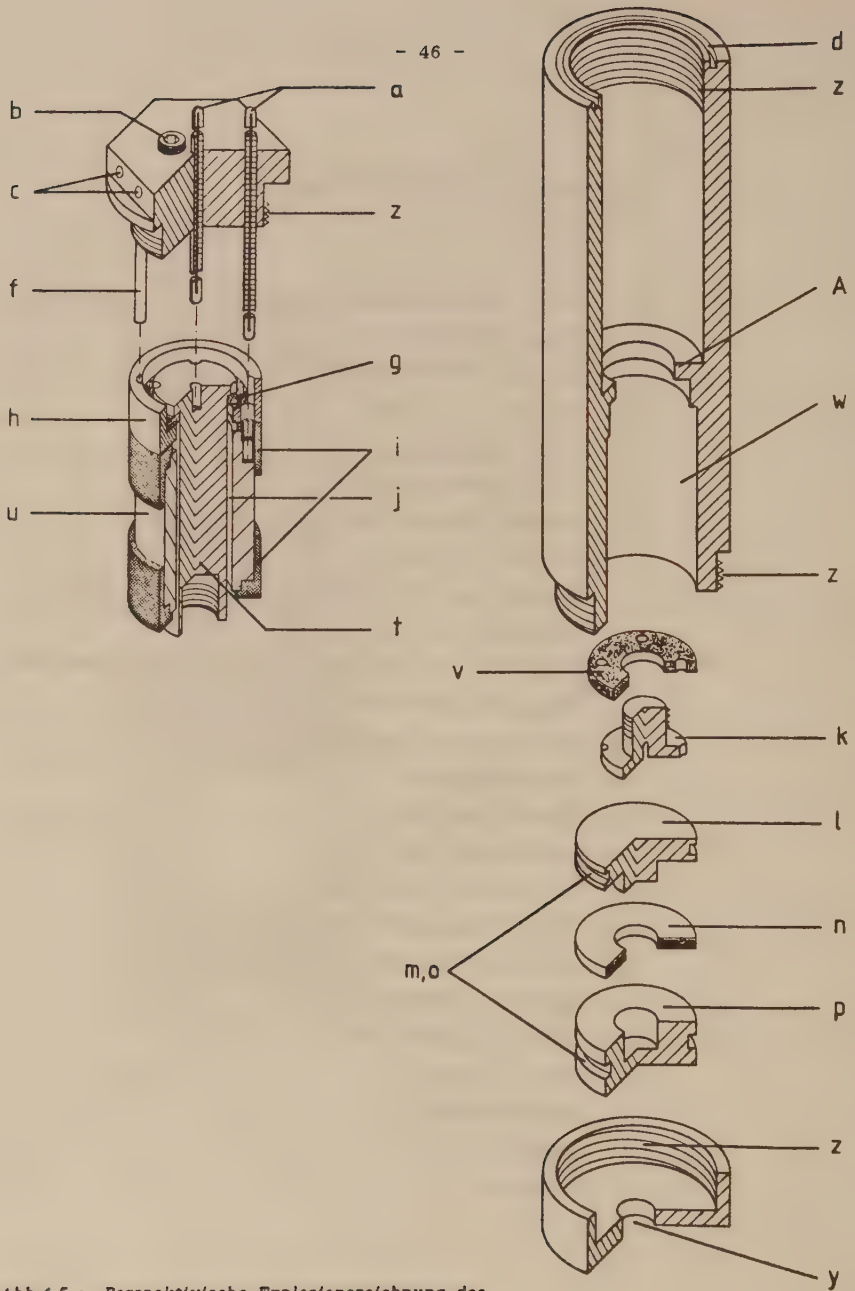


Abb.4.5 : Perspektivische Explosionszeichnung des
Kondensators II mit einem 120° Schnitt

Diese Schraube ist ferner mit einer durch einen Dichtungskonus (e) und einer Inbusschraube (b) verschließbaren Bohrung zur Füllung der Meßzelle mit Substanz versehen. Außerdem trägt sie zur Erhöhung der mechanischen Stabilität zwei Stahlstangen (f, hier ist der Übersichtlichkeit halber nur eine eingezeichnet), die durch Aussparungen in der oberen Schutzelektrode in Sackbohrungen der oberen Isolationskappe (i) der äußeren Elektrode greifen. Vier Gewindesackbohrungen (c) dienen der Befestigung mittels Schrauben am Bridgmanstempel.

Die vormontierte Elektrodenanordnung wird in den Kondensatortopf (r) geschraubt, in welchen die untere Schutzelektrode (A) integriert ist. Die Abdichtung erfolgt über einen in einer Nut liegenden O - Ring aus Perbunan (d). Eine Schraube (k) und eine Isolationscheibe aus Vulkanfiber mit mehreren Bohrungen (v) fixieren die innere Elektrode.

Die Druckübertragung auf die Meßsubstanz erfolgt mit Hilfe eines vom Prinzip schon beschriebenen beweglichen, zweiteiligen Kolbens (l,p; mit Indiumdichtung n und O - Ringen m, o), der im Vorratsvolumen (w) geführt wird. Eine Schraubkappe (x) mit einer Bohrung (y) für den Gaszutritt hält den Kolben innerhalb der Führung; ein nur in Abbildung 4.4 eingezeichneter Füllkörper aus Teflon (s) verringert das für die Substanz zur Verfügung stehende Volumen auf ungefähr 10 cm³.

Die hier vorgestellte Meßzelle entspricht dem im vorhergegangenen Abschnitt beschriebenen Prinzip dreipoliger Anordnungen. Mit Ausnahme der Inneren und äußeren Elektrode liegen alle Metallteile auf Massepotential. Kalibriermessungen ergaben eine nur sehr kleine Zusatzkapazität (s. Kap. 6.1.) von 0.55 pF. Der Kondensator arbeitet zuverlässig bei Temperaturen

von ca. 170 - 330 K bis zu Drücken von 300 MPa. Auch in spröden, normalkristallinen Phasen treten selten Undichtigkeiten auf, so daß mit einer Substanzfüllung mehrere Druckmessungen durchgeführt werden können. Eine Hysterese bei der Druckübertragung konnte nicht festgestellt werden.

Um bei häufigem Wechsel der Substanz (z.B. bei der Untersuchung von Mischungsreihen) die zeitraubende Demontage der Meßzelle zu vermeiden, wurde ein weiterer Kondensator entwickelt, der im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

4.3.4. Der Kondensator III

Kondensator III ist in Abbildung 4.6 im Schnitt, in Abbildung 4.7 in einer perspektivischen Explosionszeichnung mit einem 120° Schnitt dargestellt. Alle Metallteile sind ebenfalls aus V4A - Stahl gefertigt.

Die entscheidende Verbesserung gegenüber Kondensator II ist eine fest mit der Verschlußschraube (q) verbundene Elektrodenanordnung.

Außerdem sind die Thermocoaxdurchführungen (a) hier in Dichtungskonen (e) harteingelötet, welche mit Sechskantverschraubungen (b) gehalten werden; somit wird ein unkomplizierter Austausch der Leitungen bei eventuell aufgetretenen Schäden ermöglicht.

Ein Ring (g) an der Schraube bildet die obere Schutzelektrode; seine Stärke von 0.8 mm entspricht dem Abstand der inneren (u) und äußeren (t) Elektrode. Zwei Teflonscheiben (s) umschließen den Schutzring. Sie sind durch je zwei versenkte Schrauben (h) befestigt. Über in die Teflonscheiben eingelassenen Gewindebuchsen und Schrauben erfolgt die Fixierung der beiden Elektroden.

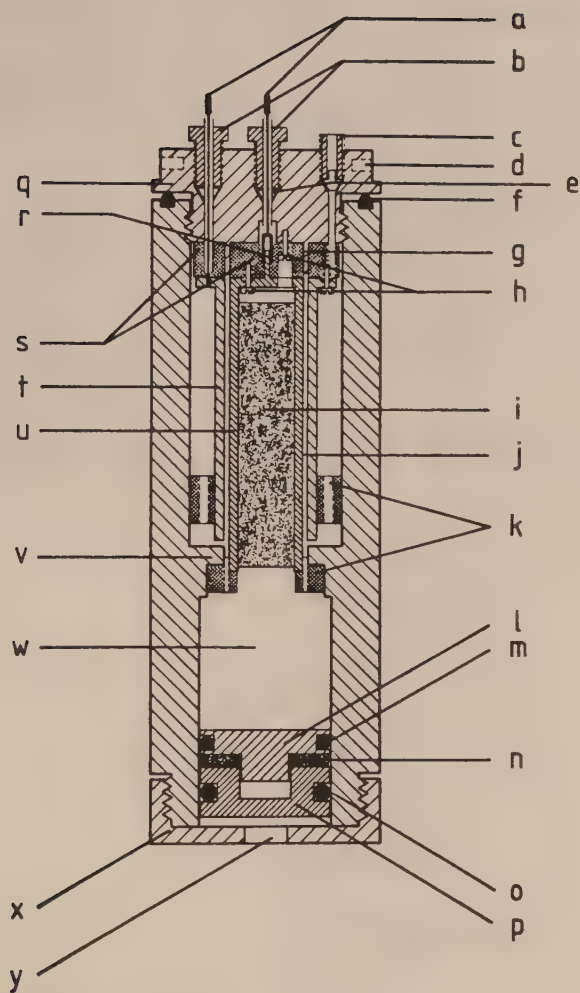


Abb. 4.6 : Der Kondensator III im Schnitt

Legende zu den Abb. 4.6 und 4.7

- a elektrische Durchführungen mit Steckkontakten
- b Sechskantverschraubungen der Durchführungen
- c Inbusschraube
- d 4 Gewindebohrungen
- e Dichtungskonen
- f Nut mit O - Ring
- g oberer Schutzring
- h 8 Schrauben zur Befestigung der Elektroden
- i Füllkörper aus RCH 1000
- j Meßraum
- k Teflondistanzringe mit Bohrungen/Fräsungen
- l,p Teile des beweglichen Kolbens
- m,o Nuten mit O - Ringen
- n Indiumdichtung
- q Verschlußschraube
- r Steckkontakte
- s Füllkörper aus Teflon
- t äußere Zylinderelektrode
- u innere Zylinderelektrode
- v unterer Schutzring
- w Substanzvorrat
- x Schraubkappe
- y Gaseinlaß
- z Gewinde

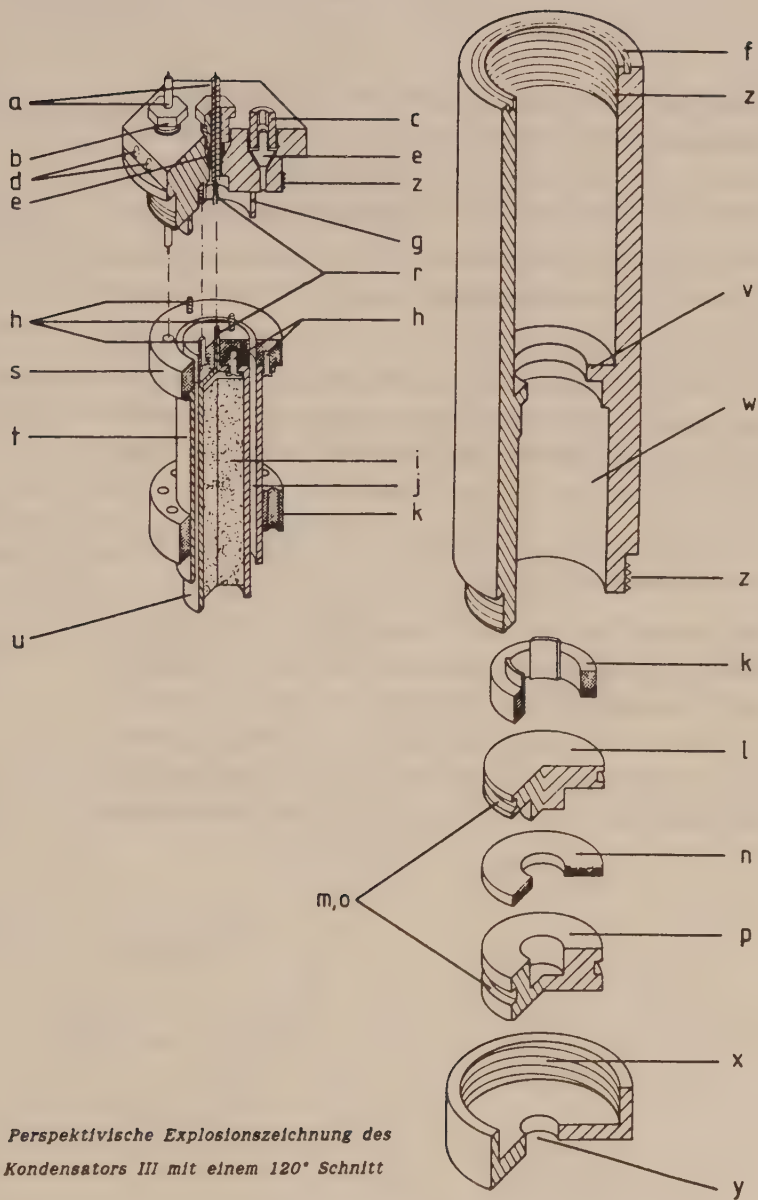


Abb.4.7 : Perspektivische Explosionszeichnung des
Kondensators III mit einem 120° Schnitt

Die Distanz zwischen dem Schutzring und den oberen Enden der Elektroden beträgt ebenfalls 0.8 mm. Ein BNC - Stecker (r) verbindet die innere Elektrode mit der elektrischen Durchführung; die Leitung der äußeren Elektrode ist fest angelötet.

Eine mit Bohrungen versehene Distanzscheibe aus Teflon (k) und ein Teflonfüllkörper (i) komplettieren diese Anordnung.

Die Verschlusskappe mit den fest montierten Elektroden läßt sich leicht in den Kondensatortopf einbringen. Eine steckbare Teflonklammer mit Fräsungen für den Substanzdurchtritt (k) im Bereich des unteren Schutzrings (v) sorgt für die notwendige zentrische Fixierung der inneren Elektrode.

Alle weiteren Details sind bereits im vorhergegangenen Abschnitt beschrieben worden.

Auch hier ist das dreipolige Prinzip erfüllt; aus Kalibriermessungen ergab sich eine Zusatzkapazität von 0.23 pF (s.Kap.6.1.). Der Kondensator arbeitet ebenfalls im Temperaturbereich von 170-330 K bis zu Drücken von 300 MPa zuverlässig. Im Rahmen dieser Arbeit wurde er hauptsächlich zur Vermessung der Mischungen von Cycloalkoholen mit unpolaren Lösungsmitteln eingesetzt.

4.4. Der Impedanzanalysator

Benutzt wurde der Impedance Analyzer LF 4192 A der Fa. Hewlett-Packard [F3], der im Frequenzbereich von 5 Hz bis 13 MHz einsetzbar ist. Es handelt sich um ein selbstabgleichendes Gerät mit der Möglichkeit der digitalen Steuerung und Datenaufnahme.

Die Funktionsweise basiert auf der Messung von vektoriellen Spannungs- und Stromverhältnissen. Die Bestimmung der Impedanz (bzw. Admittanz) erfolgt über den Vergleich der Spannungsabfälle über das Meßobjekt und einen internen Referenzwiderstand, der je nach Bedarf vom Gerät automatisch ausgewählt wird. Der Selbstabgleich wird mit Hilfe der Detektion der über Meßobjekt und den Referenzwiderstand fließenden Ströme durchgeführt.

Die Abbildung 4.8 soll dies verdeutlichen.

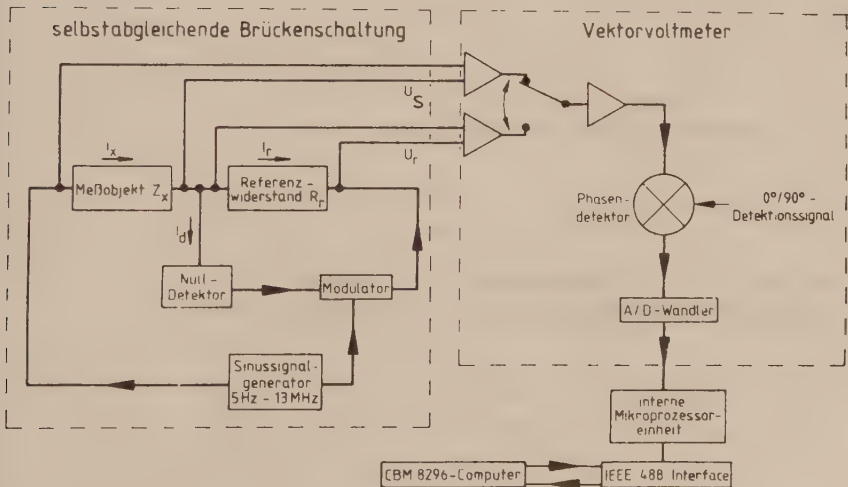


Abb. 4.8 : Prinzipschaltbild des Impedance Analyzer LF 4192A

Betrachtet wird nun zunächst der selbstabgleichende Teil der Brücke:

Die sinusförmige Testspannung U_s (5Hz-13MHz) wird dem Meßobjekt mit der unbekannten Impedanz Z_x zugeführt, über welches damit ein Strom I_x fließt. Eine Referenzspannung U_r mit der gleichen Frequenz wird über einen Modulator an den internen Vergleichswiderstand R_r gelegt, über den der Strom I_r fließt. Im unabgeglichenen Zustand, d.h. U_r ist nicht in geeigneter Weise in Phase und/oder Amplitude moduliert, wird vom phasensensitiven Nulldetektor ein Strom I_d registriert. Nach der Analyse von I_d werden Steuerimpulse an den Modulator geleitet, der entsprechend U_r moduliert, so daß schließlich im abgeglichenen Zustand $I_d = 0$ erzielt wird.

Mit den Abgleichbedingungen

$$I_d = I_x - I_r = 0 \quad (4.1)$$

und

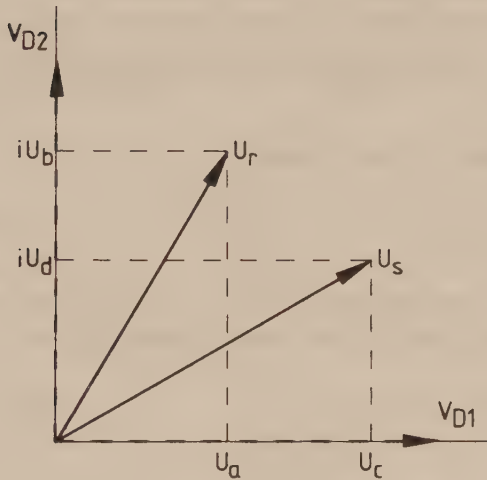
$$I_x = \frac{U_s}{Z_x} \quad I_r = \frac{U_r}{R_r} \quad (4.2)$$

wird die unbekannte Impedanz bestimmbar nach:

$$Z_x = R_r \frac{U_s}{U_r} \quad (4.3)$$

Neben dem Wert des Vergleichswiderstands R_r wird nur noch das Verhältnis der vektoriellen Spannungen U_s und U_r benötigt.

Im sogenannten Vector Voltage Ratio Detector (VRD) werden beide über einen elektronischen "Chopper" selektiert und nach dem Durchlaufen mehrerer Verstärkungsglieder dem Phasendetektor alternierend zugeführt. Dieser trennt U_s und U_r in ihre orthogonalen Anteile mit Hilfe zweier Detektionssignale auf (V_{D1} , V_{D2} , s. Abb. 4.9), welche zueinander um 90° phasenverschoben sind.



$$U_r = U_a + iU_b$$

$$U_s = U_c + iU_d$$

Abb. 4.9. Vektorielle Zerlegung der Spannungen U_r und U_s

Nach der Digitalisierung werden die orthogonalen Vektorkomponenten dem internen Mikroprozessor zur Berechnung der Meßgrößen übermittelt.

Der Impedanzanalysator wird hier hauptsächlich zur Bestimmung der Admittanz Y_x verwendet, d.h. das Meßobjekt wird als die Parallelschaltung einer Kapazität und einer Leitfähigkeit betrachtet.

Analog Gleichung (4.3) gilt

$$\begin{aligned} Y_x &= \frac{1}{R_r} \frac{U_r}{U_s} \\ &= \frac{1}{R_r} \frac{U_c + iU_d}{U_a + iU_b} \\ &= \frac{1}{R_r} \frac{U_a U_c + U_b U_d}{U_c^2 + U_d^2} + i \frac{1}{R_r} \frac{U_b U_c - U_a U_d}{U_c^2 + U_d^2} \quad (4.4) \end{aligned}$$

Da die Admittanz definiert ist als:

$$Y_x = G + i\omega C \quad (4.5)$$

folgt aus dem Vergleich der Real- und Imaginärteile der Gleichungen (4.4) und (4.5) für die gemessene Leitfähigkeit:

$$G = \frac{1}{R_r} \frac{U_a U_c + U_b U_d}{U_c^2 + U_d^2} \quad (4.6)$$

und für die gemessene Kapazität:

$$C = \frac{1}{\omega R_r} \frac{U_b U_c - U_a U_d}{U_c^2 + U_d^2} \quad (4.7)$$

Der Anschluß des Impedanzanalysators an das Meßobjekt hat vierpolig gemäß Abbildung 4.10 zu erfolgen. Diese sogenannte "Four Terminal Pair Method" [20] kombiniert die Vorteile der

bei niederfrequenten Impedanzmessungen häufig verwendeten vierpoligen Anordnung mit der für hochfrequente Messungen erforderlichen Abschirmung. Erst in unmittelbarer Nähe des Meßobjekts wird die Anordnung in eine dreipolige konvertiert. Als entscheidender Vorteil ist die Tatsache anzusehen, daß gleiche Ströme (in gegensinniger Richtung) durch die Innenleiter und die Abschirmung der Koaxialkabel fließen. Somit werden keine zusätzlichen Magnetfelder um die Leitungen aufgebaut (die um Innen- und Außenleiter existierenden Felder kompensieren sich gegenseitig). Demzufolge stellen die Leitungen keine zusätzliche Fehlerquelle durch eventuelle Selbstinduktivitäten dar.

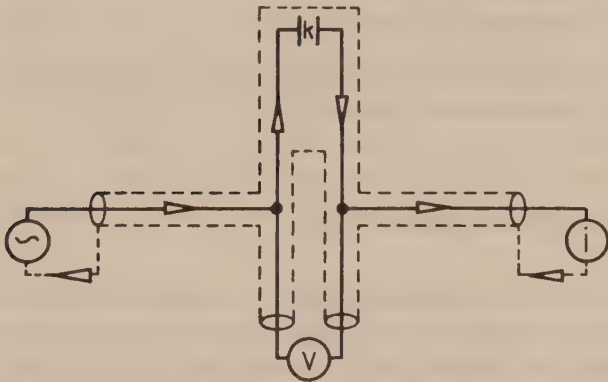


Abb. 4.10 : Anschlußschema des Impedanzanalysators

- Innenleiter bzw. elektrische Durchführungen
- - Abschirmung bzw. auf Masse liegende Apparaturteile
- v Vektorvoltmeter
- i Vektoramperemeter (für Selbstabgleich)
- ~ Signalquelle (5 Hz - 13 MHz)
- k Meßzelle

Die Zusammenführung der entsprechenden 1m-Standardleitungen erfolgt direkt an den Anschlüssen des Bridgmanstempels über Koax-T-Stücke. Hierbei werden alle auf Masse liegenden Teile der Hochdruckapparatur mit der Abschirmung der Leitungen verbunden.

Die Ablesegenauigkeiten der Meßgrößen sind innerhalb des Frequenzbereichs des Gerätes nicht einheitlich und zusätzlich vom Meßobjekt abhängig. Jedoch lassen sich Durchschnittswerte der Auflösung für den hauptsächlich untersuchten Bereich von 1 kHz bis 13 MHz angeben:

Frequenz	: ± 0.1 Hz
Kapazität	: ± 0.1 pF
Leitfähigkeit	: ± 0.1 μ S

Die vom Hersteller mitgeteilten Maximalfehler der Meßgrößen in allen Frequenzbereichen betragen 0.2 % vom Ablesewert.

4.5. Steuerung und Datenaufnahme

Ein über den IEEE 488-Bus angeschlossener Computer (CBM 8296) [F4] erlaubt mit Hilfe der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Programme die Steuerung des Impedanzanalysators und die online-Datenaufnahme. Die Datentripel eines Frequenzsweeps, bestehend aus Kapazität, Leitfähigkeit und der jeweiligen Meßfrequenz, werden zur weiteren Verarbeitung auf Massenspeicher geschrieben und über einen Drucker ausgegeben.

4.6. Temperaturregelung und -messung

Temperiert wird die Meßanordnung über einen kombinierten Heiz-Kühlmantel, welcher den Autoklaven umgibt. Dieser enthält zwei Kühlschlangensysteme, durch die aus einem Dewargefäß mittels einer Flügelradpumpe (P in Abbildung 4.1) flüssiger Stickstoff gefördert wird. Das in den Temperiermantel eingelassene Platinwiderstandsthermometer Pt 100 (Pt) ist mit einem Temperaturmeßgerät [F5] gekoppelt, welches in Verbindung mit einem elektronischen Regler (R₂) [F5] die Steuerung der Pumpe übernimmt.

Der Erzeugung höherer Temperaturen dient eine in den Temperiermantel integrierte, spiralförmig um den Autoklaven gewundene Innenleiterheizung (I). Der angeschlossene Regler (R₁) liefert kurze Leistungsimpulse. Die Temperatur wird über das Widerstandsthermometer kontrolliert.

Um den Temperaturgradienten zur umgebenden Luft klein zu halten, ist der Temperiermantel mit Polyurethan umschäumt; zusätzlich taucht die gesamte Anordnung in ein leeres 50l-Dewargefäß.

Die Temperatur wird mit zwei stahlummantelten Chromel-Alumel-Thermoelementen gemessen. Ein Thermoelement (T₁) registriert die Innentemperatur direkt unterhalb der Meßzelle, das andere (T₂) die an der Außenwand des Autoklaven. Als Standard wird Eiswasser verwendet. Die Thermospannungen werden von einem Zweikanalschreiber (S) [F6] aufgezeichnet, die des inneren Thermoelementes wird zusätzlich von einem Digitalvoltmeter (DVM) [F7] angezeigt.

Die mit den hier beschriebenen Einrichtungen erreichte Temperaturkonstanz kann mit besser als ± 0.2 K angegeben werden.

4.7. Druckerzeugung und -messung

Einstellung und Messung des Drucks sind in früheren Arbeiten bereits ausführlich beschrieben worden [4,5,6], weshalb Wesentliches hier nur kurz zusammengefaßt werden soll.

Durch Betätigung der entsprechenden Ventile (vergleiche Abbildung 4.1) gelangt das Druckmedium, Argon 99.999 % [F8], in den Membrankompressor der Firma Nova [F9] mit einem Höchstdruck von 330 MPa, wird dort verdichtet und über eine Hochdruckkapillare von unten in den Autoklaven geleitet. Das Ventil V_3 sperrt das System ab und erlaubt durch vorsichtiges Öffnen die Senkung des Meßdrucks.

Die Ablesung des Drucks erfolgt wahlweise mit den Bourdon-Manometern M_2 und M_3 der Firma Heise [F10]. Der Anzeigebereich von M_2 beträgt 0.1 bis 100 MPa mit einer Ablesegenauigkeit von 0.2 MPa, der von M_3 0.1 bis 340 MPa mit einer Genauigkeit von 0.5 MPa.

5. Experimentelles

5.1. Füllen der Meßzellen

Nach dem Zusammenbau der Meßzellen werden die Kondensatoren II und III, um eine eng anliegende Indiumdichtung des beweglichen Kolbens sicherzustellen, mit einem Übergangsstück an eine Druckgasflasche angeschlossen und über einen Zeitraum von einer Stunde bei ca. 1 MPa abgedrückt. Beim Kondensator I entfällt diese Prozedur.

Um auch letzte Feuchtigkeitsreste zu entfernen, werden die Meßzellen danach an eine spezielle Abfüllapparatur ^[6] über eine Glas-Metall-Kupplung angeschlossen, auf mindestens 10^{-2} Torr über einen Zeitraum von einer Stunde evakuiert und hierbei häufiger mit einem Industriefön ausgeheizt.

Die Vakuumapparatur enthält in einem Vorratsvolumen die gereinigte Meßsubstanz, die durch Bedienung von Younghähnen in den evakuierten Kondensator gefüllt wird. Die hierbei aufgrund der relativ hohen Dampfdrücke der Substanzen auftretenden Siedebläschen werden durch Druckerhöhung auf ca. 0.1 MPa mittels über Silicagel, Molekularsieb und Phosphorpentoxid getrocknetem Stickstoff 99.999 % [F8] zur Auflösung gebracht. Evakuieren und Begasen werden wiederholt, bis kein Absinken des Flüssigkeitsspiegels in dem oberhalb der Meßzelle befindlichen Puffer-volumen mehr beobachtet wird.

Zum Abschluß des Füllvorgangs werden die Meßzellen bei belüftetem Puffervolumen von der Vakuumapparatur entfernt und sofort mit den entsprechenden Dichtungskonen und Verschraubungen gasdicht verschlossen.

5.2. Durchführung der Messungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden überwiegend isotherme Messungen mit entsprechenden Druckvariationen durchgeführt. Aufgrund der unterschiedlichen Meßzellen wurden zwei verschiedene Verfahren der Druckaufgabe nötig.

Bei Verwendung des Kondensators I wurde bei Raumtemperatur der gewünschte Maximaldruck der Messung eingestellt. Nach der Einstellung des Druck-Temperatur-Gleichgewichts wurde eine Dichtigkeitskontrolle durch Beobachtung des Kapazitätswertes durchgeführt: das Eindringen von Gas in den Kondensator macht sich in einem zeitlichem Abfall der Kapazität bemerkbar. Nach positivem Ausgang der Kontrolle wurde durch Kühlen bzw. Heizen die gewünschte Meßtemperatur eingestellt.

Die Kondensatoren II und III wurden zunächst nur mit geringen Drücken (20 MPa) belastet, um die zuverlässige Dichtung des zweiteiligen Kolbens und der Verschlußkappe zu kontrollieren. Nach der Einstellung der Meßtemperatur und erneuter Dichtigkeitsprüfung wurde der Druck sehr langsam in Schritten von 25 MPa gesteigert. Zur Milderung der vom Kompressor ausgehenden Druckstöße durfte das die Apparatur absperrende Ventil (V_5 in Abbildung 4.1) nur geringfügig geöffnet werden, damit das Druckgas annähernd pulsationsfrei in den Autoklaven gelangte. Durch diese Vorgehensweise wurde die in Abschnitt 4.3.3. erwähnte Dichtigkeit über einen längeren Zeitraum erreicht.

Die mit allen drei Kondensatoren durchgeführten Testmessungen an gleichen Substanzen haben mit im Rahmen der Meßgenauigkeit identischen Ergebnissen gezeigt, daß beide Druckaufgabeverfahren eine die Messung verfälschende, bei der Kristallisation bzw. bei Phasenumwandlungen eventuell auftretende Hohlraumbildung verhinderten.

Nach der Einstellung eines neuen Drucks wurde die Konstanz der Kapazität über einen längeren Zeitraum abgewartet. Danach wurden am Impedanzanalysator 25 ausgewählte Meßfrequenzen im Bereich von 1 kHz bis 13 MHz von Hand eingestellt und die entsprechenden Werte von Kapazität und Leitfähigkeit sowie Druck und Temperatur notiert.

Erst zu einem späteren Zeitpunkt der Arbeit stand der in Abschnitt 4.5. bereits beschriebene Computer nebst Peripheriegeräten zur Verfügung, welcher den Meßvorgang erheblich vereinfachte. Die hier speziell entwickelten Steuerprogramme übermitteln die Frequenzsweep-Parameter über den IEEE488-Bus an den Impedanzanalysator. Dieser übergibt nach einer Mittelwertsbildung über zehn Abgleichszyklen die Kapazitäten und Leitfähigkeiten zusammen mit den entsprechenden Meßfrequenzen an den Rechner. Nach Abschluß des Sweeps werden die Daten zur weiteren Verarbeitung auf einen Massenspeicher geschrieben und zur Kontrolle mit einem Drucker ausgegeben. Mit dieser Anordnung ist es leicht möglich, logarithmische Frequenzsweeps durchzuführen. Zwischen 1 kHz und 13 MHz wurden hierbei 84 Frequenzen vermessen. Eine Ausdruck des universellen Steuerprogramms, das die Einstellung beliebiger Meßparameter ermöglicht, findet sich im Anhang dieser Arbeit.

Obwohl bei Verwendung der Kondensatoren II und III auch mit steigendem Druck gemessen werden konnte, wurden zur Aufstellung von Phasendiagrammen wegen der meist großen Unterkühlbarkeit bzw. Überdrückbarkeit der einzelnen Phasen nur die mit fallendem Druck aufgenommenen Werte berücksichtigt. Ferner wurden zur exakten Bestimmung der Umwandlungspunkte im Bereich der bei isothermer Arbeitsweise beobachteten Phasenübergänge kurze Isobarenstücke mit Variation der Temperatur vermessen.

5.3. Ersatzschaltbilder

Zur Auswertung der Messungen müssen Ersatzschaltbilder verwendet werden ^[1,2]. Der Impedanzanalysator betrachtet das Meßobjekt als die Parallelschaltung eines Kondensators und eines Verlustwiderstands bzw. einer Leitfähigkeit (siehe Abbildung 5.1.a). Das Meßobjekt läßt sich ebenfalls durch diese Parallelschaltung mit zusätzlich in Reihe liegender Zuleitungsinduktivität und Zuleitungswiderstand beschreiben (siehe Abbildung 5.1.b).

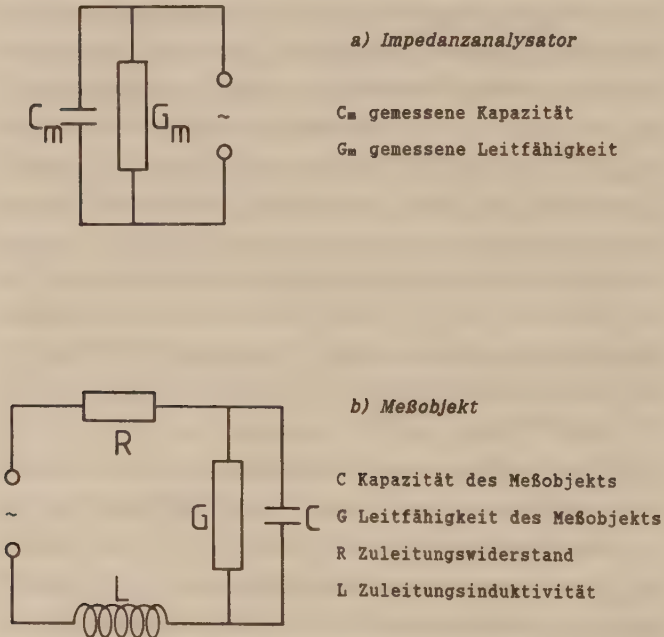


Abb. 5.1 : Ersatzschaltbild für die Meßanordnung

Gleichsetzen der beiden Impedanzen des Ersatzschaltbildes liefert:

$$\frac{1}{G_m + i\omega C_m} = i\omega L + R_z + \frac{1}{G + i\omega(\epsilon' - i\epsilon'')C} \quad (5.1)$$

wobei hier bereits die komplexe DZ eingesetzt wurde.

Die Substitution von

$$G_k = G + \omega\epsilon''C \quad (5.2)$$

und

$$C_k = \epsilon'C \quad (5.3)$$

ergibt Gleichung (5.4),

$$\frac{1}{G_m + i\omega C_m} = i\omega L + R_z + \frac{1}{G_k + i\omega C_k} \quad (5.4)$$

aus der durch den Vergleich von Real- und Imaginärteil Korrekturgleichungen für die Werte von C_k und G_k erhalten werden:

$$C_k = \frac{\gamma}{\delta^2 + \omega^2 \gamma^2} \quad (5.5)$$

$$G_k = \frac{\delta}{\delta^2 + \omega^2 \gamma^2} \quad (5.6)$$

$$\text{mit } \gamma = L + \frac{C_m}{G_m^2 + \omega^2 C_m^2} \quad \text{und} \quad \delta = \frac{G_m}{G_m^2 + \omega^2 C_m^2} - R$$

Anhand von Gleichung (5.2) erkennt man, daß der Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätszahl additiv in die Leitfähigkeit G_k eingeht und aus dieser bestimmt werden kann. Die Frequenzabhängigkeit beider Größen G und ϵ'' ist unterschiedlich und wird zur Trennung benutzt; für niedrige Frequenzen (es dürfen allerdings keine Polarisierungseffekte auftreten) ist $\epsilon'' = 0$, d.h. es wird die reine Leitfähigkeit $G = G_k$ gemessen. Erst bei

höheren Frequenzen, wenn merkliche Eigenverluste der Substanz auftreten, ist dieses Verhalten nicht mehr gegeben ($\epsilon'' \neq 0$). Durch Umstellung und Einsetzen von geometrischen Größen des Kondensators und der spezifischen Leitfähigkeit σ_0 in Gleichung (5.2) erhält man eine auch in der Literatur [12] zu findende Beziehung :

$$\epsilon''_{\text{gesamt}} = \frac{G_k}{\omega C} = \frac{\sigma_0}{\omega \epsilon_0} + \epsilon''_{\text{dielektrisch}} \quad (5.7)$$

Hierin ist ϵ_0 die elektrische Feldkonstante des Vakuums. Einsetzen des Zahlenwertes und Substitution von $\omega = 2\pi f$ liefert

$$\epsilon''_{\text{gesamt}} = 1.8 \cdot 10^{12} \frac{\sigma_0}{f} + \epsilon''_{\text{dielektrisch}} \quad (5.8)$$

Das hier verwendete Ersatzschaltbild sollte demzufolge nur für Substanzen mit geringer Eigenleitfähigkeit verwendet werden ($\epsilon''_{\text{gesamt}} \approx \epsilon''_{\text{dielektrisch}}$). Hochleitende Stoffe erfordern die Berücksichtigung einer Zusatzkapazität in Reihenschaltung, da die Ladungsträger an den Elektrodenoberflächen eine Doppelschicht ausbilden [13]. WÜRFLINGER [1] diskutiert einige Vereinfachungen, welche hier jedoch nicht aufgenommen werden, da die Auswertung ausschließlich über die Gleichungen (5.5) und (5.6) erfolgte.

Ferner teilen SCAIFE und VIJ [14] einen geringen Einfluß der Erdkapazitäten der abgeschirmten Elektroden auf die Meßgrößen mit. Jedoch mußte hier auf deren Aufnahme in das Ersatzschaltbild verzichtet werden, da sie von mehreren, nur schwer genau erfaßbaren Faktoren, wie z.B. dem Einfluß der verwendeten Isolationsmaterialien in den Meßzellen und den Thermocoaxdurch-

führungen, abhängen. Insofern soll an dieser Stelle noch einmal auf den Näherungscharakter des für alle drei Kondensatoren verwendeten Ersatzschaltbildes hingewiesen werden. Dieser Sachverhalt manifestiert sich vor allem in einer zunehmenden Unsicherheit der Meßergebnisse bei Frequenzen oberhalb 7 MHz.

6. Kalibrier- und Testmessungen

6.1. Bestimmung der Leerkapazitäten

Alle drei Meßzellen stellen Zylinderkondensatoren dar, deren Vakuumkapazität sich gemäß (6.1) berechnen läßt.

$$C_1 = \frac{2 \pi \epsilon_0 l}{\ln (r_a / r_1)} \quad (6.1)$$

Hierin ist r_a der Radius der äußeren Zylinderelektrode, r_1 der der inneren, ϵ_0 die Influenzkonstante und l die Länge des Kondensators.

Die meßbare Kapazität der mit Dielektrikum gefüllten Meßzellen ist hier nicht ausschließlich durch das Produkt aus Dielektrizitätszahl und der nach (6.1) berechenbaren Vakuumkapazität gegeben. Vielmehr muß, besonders im Falle des zweipoligen Kondensators I, eine Korrekturgröße berücksichtigt werden, die daraus resultiert, daß die zur gegenseitigen Isolation der Meßelektroden verwendeten Materialien einen zusätzlichen, additiven Kapazitätsbeitrag C_0 bewirken. Die gemessenen Kapazitätswerte lassen sich für alle drei Kondensatoren gut durch die Geradengleichung ^[1]

$$C = C_0 + \epsilon_r C_1 \quad (6.2)$$

beschreiben.

Die Zellkonstanten konnten anhand von Kalibriermessungen bestimmt werden. Als Kalibriersubstanzen wurden Argon, Hexan, Cyclohexanon und Acetonitril verwendet. Die Druck- und Temperaturabhängigkeiten ihrer statischen Dielektrizitätszahlen finden

sich in der Literatur (Argon [15], Hexan [9], Cyclohexanon [1,16,17], Acetonitril [1,3,18,19]). Die Auswahl dieser Substanzen ermöglicht die Kalibrierung über einen weiten DZ-Bereich (von $\epsilon_r \approx 1-1.5$ beim Argon bis zu $\epsilon_r \approx 45$ bei Acetonitril). Aufarbeitung und Reinheitskontrolle der Stoffe wird im 7. Kapitel beschrieben.

Es wurden isotherme Messungen durchgeführt und die Kapazitäten als Funktion des Drucks für jede Temperatur und jede Phase gesondert über ein Polynom zweiten Grades geglättet und danach die Kapazitätenwerte gemäß Gleichung (6.2) gegen die Literaturwerte der DZ aufgetragen. Abbildung 6.1 zeigt diese Auftragung für den Kondensator II. In der Tabelle 6.1 sind die über eine lineare Regression nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate hieraus erhaltenene Werte der Zellkonstanten zusammengefaßt.

	C_1 / pF	C_0 / pF
Kondensator I	19.7	16.0
Kondensator II	14.14	0.55
Kondensator III	17.63	0.23

Tabelle 6.1 : Die Zellkonstanten der Kondensatoren

Für den Kondensator I konnten die in früheren Arbeiten [1-6] erhaltenen Werte bestätigt werden. Wie bereits bei der Beschreibung der Apparatur erwähnt, wurden für die Kondensatoren II und III aufgrund der Schutzelektroden nur sehr kleine Werte für C_0 gefunden, welche aber bei den Auswertungen berücksich-

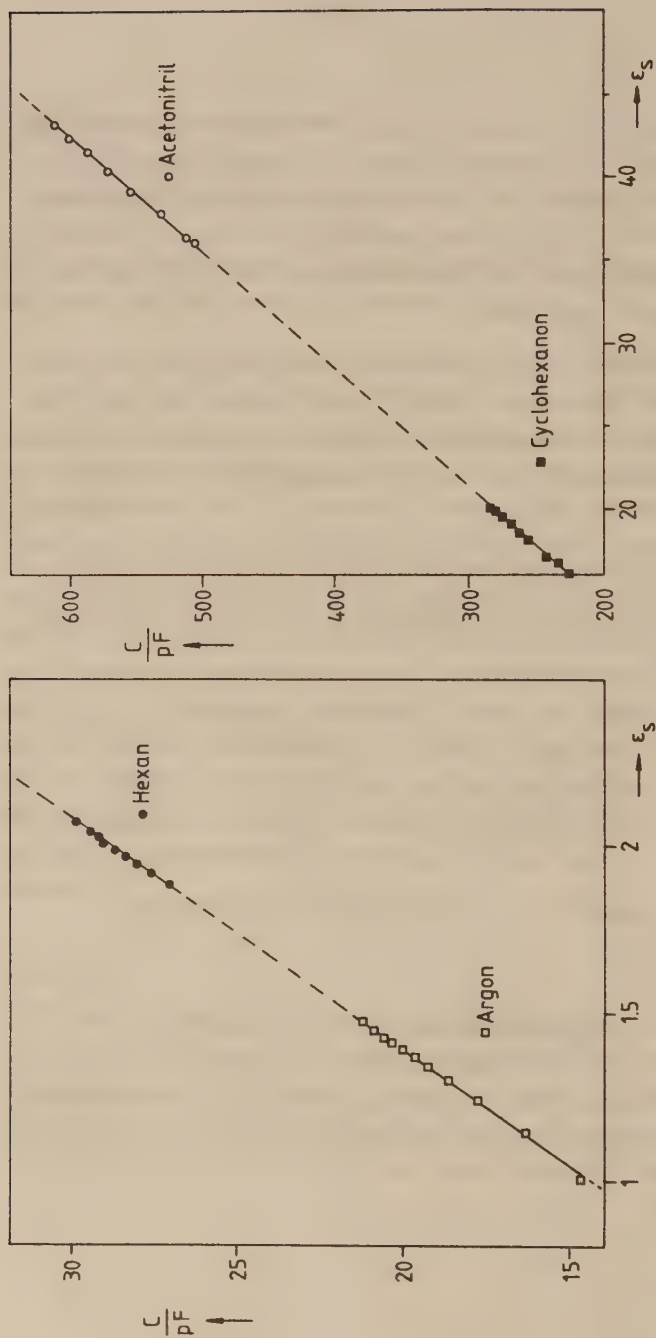


Abb. 6.1 : Kalibriermessungen mit Argon, Hexan, Cyclohexanon und Acetonitril für den Kondensator II

tigt werden müssen, da sie oberhalb der Erfassungsgrenze des Impedanzanalysators liegen. Trotzdem kann man folgern, daß das Prinzip der Dreipoligkeit erfüllt ist, zumal der Idealfall $C_0=0$ praktisch nur schwer erreichbar sein dürfte.

Die Zellkonstanten sind aufgrund von Veränderungen der Geometrie geringfügig von Druck und Temperatur abhängig. WÜRFLINGER teilt für den Kondensator I Änderungen der Kapazität C_1 von 0.16 % pro 100 K Temperaturänderung bzw. 0.05 % pro 300 MPa Druckänderung mit, welche auf den thermischen Ausdehnungskoeffizienten bzw. die Kompressibilität des verwendeten Edeltstahls zurückzuführen sind. Werte dieser Größenordnung sind auch für die beiden neuen Kondensatoren anzunehmen. Während für den Kondensator I auch eine Druck- und Temperaturabhängigkeit der Zusatzkapazität C_0 , vor allem bei Substanzen mit niedriger DZ, berücksichtigt werden sollte, war für die Zellen II und III eine entsprechende Abhängigkeit, auch im niedrigen DZ-Bereich, nicht feststellbar.

6.2. Die Frequenzabhängigkeit der Kapazität

Bei der Beschreibung des Impedanzanalysators wurde bereits auf den Anschluß der Meßobjekte nach der "Four Pair Terminal Method" hingewiesen. Da das Gerät in einem Modus betrieben wird, welcher automatisch Zuleitungseinflüsse bei der Verwendung von 1m-Standardkabeln kompensiert, beeinflussen diese die Messung nicht. Trotzdem steigen die gemessenen Leerkapazitäten oberhalb von 3 MHz beachtlich an, was auf die Existenz induktiver Größen in den elektrischen Durchführungen der Bridgmanstempel und der Meßzellen schließen läßt. Die Abbildung 6.2 zeigt dies am Beispiel der Kondensatoren I und II.

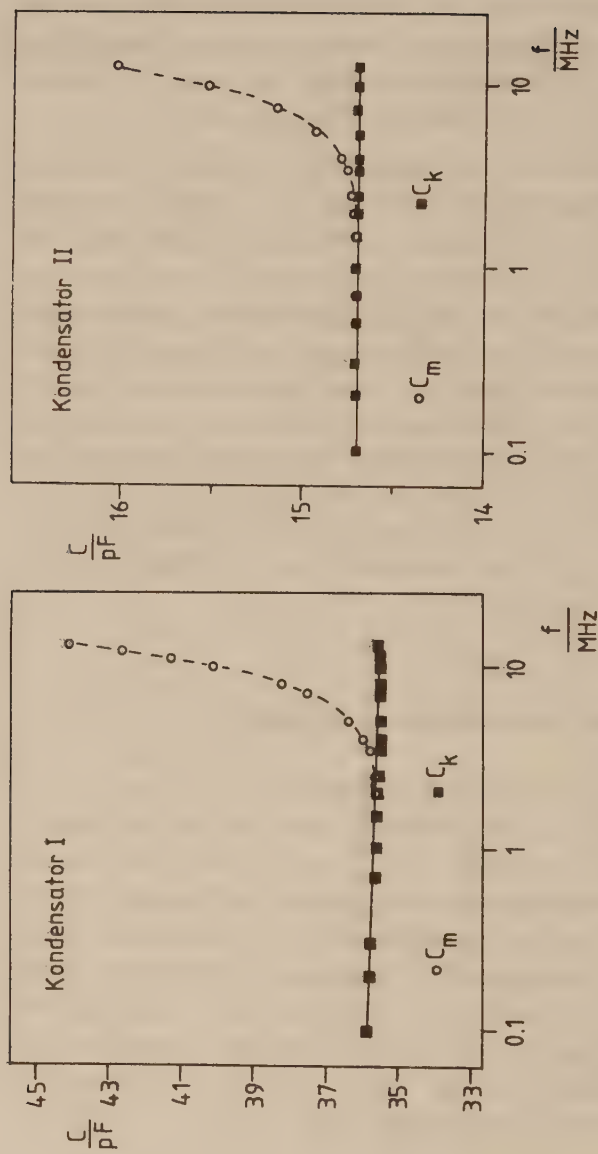


Abb. 6.2 : Frequenzabhängigkeit der Leerkapazität der Kondensatoren

I und II (C_m = gemessene, C_k = korrigierte Kapazität)

Um die Auswertung der Messungen mit Hilfe des in Kapitel 5.2. vorgestellten Ersatzschaltbildes zu ermöglichen, muß demzufolge ein Wert für die dort berücksichtigte Induktivität L gefunden werden, der die Frequenzabhängigkeit der Leerkapazitäten beschreibt.

Die nach der Trennung von Real- und Imaginärteil der Gleichung (5.4) erhaltenen Ausdrücke lassen sich auch exakt nach den Meßwerten C_m und G_m auflösen:

(6.3):

$$C_m = \frac{C_k - L (G_k^2 + \omega^2 C_k^2)}{(1 + R_z G_k)^2 + \omega^2 [R_z^2 C_k^2 - 2 L C_k + L^2 (G_k^2 + \omega^2 C_k^2)]}$$

und

(6.4):

$$G_m = \frac{G_k + R_z (G_k^2 + \omega^2 C_k^2)}{(1 + R_z G_k)^2 + \omega^2 [R_z^2 C_k^2 - 2 L C_k + L^2 (G_k^2 + \omega^2 C_k^2)]}$$

Bei geringer Eigenleitfähigkeit der Substanz gilt für höhere Frequenzen $\omega^2 C_k^2 \gg G_k^2$ [1]. Für ein verlustfreies Dielektrikum ist ferner $\epsilon''=0$ und $G=0$. Vernachlässigt man des weiteren den Zuleitungswiderstand ($R_z=0$), so vereinfacht sich Gleichung (6.3) zu:

$$C_m = \frac{C_k - \omega^2 L C_k^2}{1 - 2 \omega^2 L C_k + \omega^4 C_k^2 L^2} = \frac{C_k}{1 - \omega^2 C_k L} \quad (6.5)$$

Dieser Ausdruck läßt sich auch als Geradengleichung schreiben,

$$\frac{1}{C_m} = \frac{1}{C_k} - \omega^2 L \quad (6.6)$$

so daß aus der Auftragung $1/C_m = f(\omega^2)$ die Induktivität aus der Steigung bestimmbar wird.

Solche Meßreihen wurden mit allen drei Kondensatoren durchgeführt. Hierbei wurde nicht nur die Frequenzabhängigkeit der Leerkapazitäten überprüft, sondern es kamen vielmehr auch verlustfreie Dielektrika (Argon und Hexan) zum Einsatz, um eine eventuelle Abhängigkeit der Induktivitäten von der DZ zu verifizieren. Für niedrige statische Dielektrizitätszahlen (von 1 bis ca. 2.1) resultierten nur geringfügig differierende L-Werte ($\pm 2\%$). Testmessungen mit dem im zur Verfügung stehenden Frequenzbereich verlustfreien Cyclohexanon ($\epsilon_r \approx 16-20$; CORFIELD und DAVIES ^[12]) fanden dielektrische Absorption erst oberhalb 100 MHz) lieferten ähnliche Zahlenwerte. Ferner zeigten die Daten keinen einheitlichen Trend, so daß auf eine, der Kapazitätskalibrierung analoge, formelmäßige Beschreibung verzichtet wurde. Die gemittelten Induktivitätswerte beschreiben das Kapazitätsverhalten zufriedenstellend. Der Abbildung 6.2 ist zu entnehmen, daß die gemäß Gleichung (5.5) des Ersatzschaltbildes berechneten korrigierten Kapazitäten C_k keine signifikante Frequenzabhängigkeit aufweisen. In Tabelle 6.2 sind die Daten zusammengefaßt.

	$L_1 / \mu H$
Kondensator I	0.82
Kondensator II	0.92
Kondensator III	0.69

Tabelle 6.2 : Induktivitäten der Kondensatoren

WÜRFINGER teilt für den Kondensator I den Wert $L = 1.3 \mu H$ mit. Dies ist jedoch auf die Verwendung einer anderen Impedanzmeßbrücke zurückzuführen, die eine automatische Korrektur der Koaxialkabeinflüsse nicht erlaubte.

Abschließend sei noch erwähnt, daß der Widerstand der elektrischen Leitungen R_z für alle Anordnungen zu ca. 1Ω bestimmt wurde.

7. Meßsubstanzen

In Tabelle 7.1 sind die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Substanzen, die Reinigungsverfahren, die Ergebnisse der gaschromatographischen Reinheitskontrolle und die Lieferfirmen zusammengefaßt.

Substanz	Reinigungs- verfahren	Reinheits- grad (GC)	Hersteller
Acetonitril	-	99.7%	Merck AG [F11]
Benzol	-	99.7%	Baker BV [F13]
Cycloheptanol	Rektifikation (über CaO)	99.9%	Janssen [F12]
Cyclohexanon	Rektifikation (über Na ₂ SO ₄)	99.8%	Baker BV [F13]
Cyclooctanol	Rektifikation (über CaO)	99.7%	Janssen [F12]
2,3-Dimethyl- butan	-	99.0%	Fluka [F14]
Hexan	Rektifikation	99.7%	Fluka [F14]

Tabelle 7.1 : Liste der verwendeten Meßsubstanzen

Das Acetonitril zur Kalibrierung wies eine Reinheit von 99.7% und einen Restwassergehalt von 0.03 Gew.-% (Herstellerangabe) auf und wurde ohne weitere Reinigung verwendet. Gleiches gilt für 2,3-Dimethylbutan und Benzol, die als unpolare Komponenten in Mischungsreihen eingesetzt wurden.

Hexan, ebenfalls Kalibriersubstanz und unpolare Komponente, wurde an einer Spaltrohrkolonne [F15] rektifiziert.

Die hygroskopischen Substanzen mußten über spezielle Verfahren

gereinigt werden, welche im folgenden kurz skizziert werden.

Nach einer ersten Rektifikation an einer Spaltrohrkolonne wurde Cyclohexanon 24h mit wasserfreiem Natriumsulfat unter Rückfluß erhitzt und anschließend über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Diese Arbeitsvorgänge wurden unter trockener Argonatmosphäre durchgeführt.

Cycloheptanol wurde an der Spaltrohrkolonne bei 50°C/3 Torr rektifiziert; zugesetztes Calciumoxid [F16] sollte Wasserspuren beseitigen. Die gaschromatographische Kontrolle ergab einen Reinheitsgrad von 99.9% mit einem mittleren Restwassergehalt von 0.1%.

Cyclooctanol wurde nach dem gleichen Verfahren gereinigt (86°C /3 Torr), jedoch wurde hier keine signifikante Verbesserung des Reinheitsgrades (99.7%, 0.2 Gew.% H₂O) gegenüber der unbehandelten Substanz (99.5% bezüglich organischer Verunreinigungen, 0.2 Gew.-% H₂O) erzielt. Auch mehrfache Destillationsversuche änderten an diesem Ergebnis nichts. Die von EDELMANN^[24] durchgeführte Reinigung mittels präparativer Gaschromatographie erwies sich aufgrund der hier benötigten Substanzmengen, insgesamt wurden 400 g Cyclooctanol eingesetzt, bei Tagesausbeuten von ca. 1.5 g als nicht praktikabel.

Die Aufbewahrung der gereinigten Substanzen erfolgte im Vorratsvolumen der Abfüllapparatur unter trockener Stickstoffatmosphäre.

8. Meßergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der dielektrischen Untersuchungen an den Substanzen Cycloheptanol und Cyclooctanol, jeweils getrennt nach den Resultaten der statischen und frequenzabhängigen DZ, vorgestellt. In einem dritten Abschnitt werden die untersuchten Mischungsreihen mit unpolaren Komponenten behandelt.

8.1. Cycloheptanol

Um die Entwicklungs- und Fertigungsphase der Kondensatoren II und III zu überbrücken, wurde Cycloheptanol mit Hilfe des Kondensators I vermessen. Es scheint sinnvoll, den Ergebnissen der dielektrischen Untersuchungen zunächst das Phasenverhalten des Cycloheptanols voranzustellen.

Parallel zu dieser Arbeit wurde Cycloheptanol von SCHULTE^[22] mittels Differentialthermoanalyse erstmals bis zu Drücken von 300 MPa untersucht; Abbildung 8.1 zeigt das Phasendiagramm im Temperaturbereich von 220 - 340 K. Die ausgefüllten Kreise stellen die DTA - Ergebnisse dar. Zusätzlich sind die aus den Messungen der statischen Dielektrizitätszahl resultierenden Phasenumwandlungspunkte (ausgefüllte Quadrate) eingezeichnet. Demzufolge weist Cycloheptanol unterhalb der Schmelzdruckkurve drei feste Phasen, hier mit s_I bis s_{III} bezeichnet, auf. Die Phasenumwandlung $s_{III} \rightarrow s_{II}$ konnte von SCHULTE nur bis 130 MPa detektiert werden; bei höheren Drücken verringert die Zunahme der thermischen Leitfähigkeit des druckübertragenden Gases die Empfindlichkeit der DTA^[23], zumal die Umwandlungs-

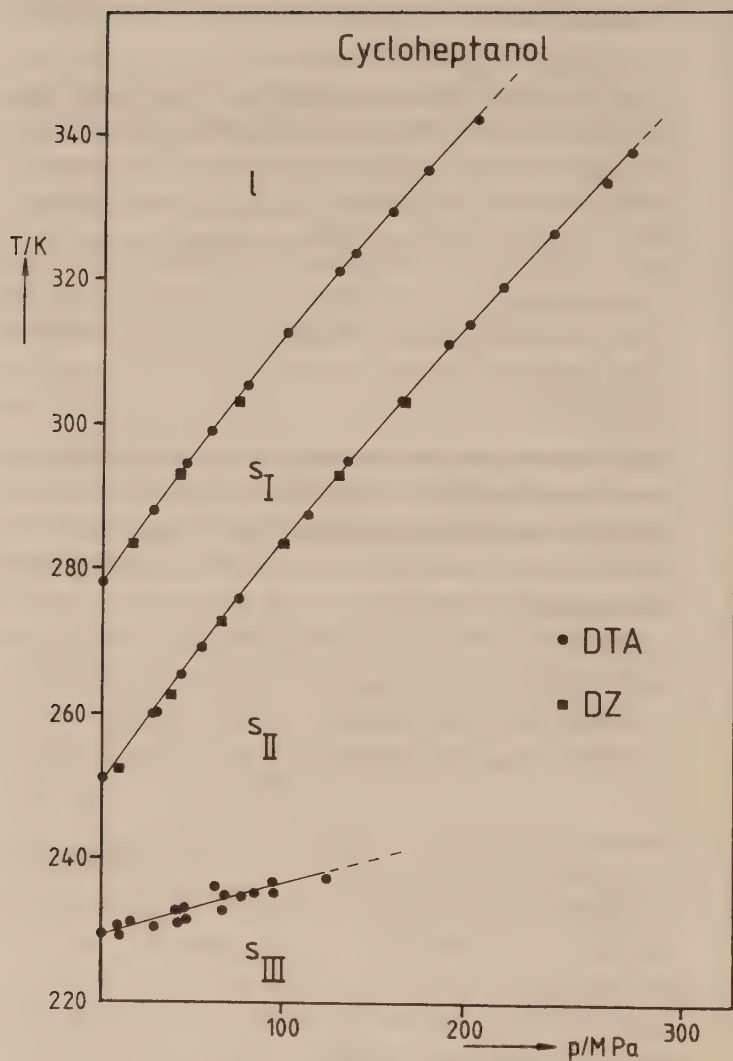


Abb. 8.1 : Phasendiagramm von Cycloheptanol nach DTA- (22) und DZ-Messungen

enthalpie mit $0.554 \text{ kJ mol}^{-1}$ sehr niedrig ist. In Tabelle 8.1 [24] sind die Umwandlungstemperaturen [22], die von ADACHI et al. [25] mitgeteilten Umwandlungsenthalpien und die von SCHULTE über die Clausius - Clapeyron - Gleichung hieraus berechneten Volumenänderungen bei Normaldruck zusammengefaßt.

**Tabelle 8.1 : Thermodynamische Daten von Cycloheptanol
bei Normaldruck**

Umwandlung	T / K [22]	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$ [25]	$\Delta V / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [22]
$s_I \rightarrow l$	278	1.604	2.08
$s_{II} \rightarrow s_I$	251	0.851	1.18
$s_{III} \rightarrow s_{II}$	229	0.554	0.15

Ferner wird in der Literatur [30] die Existenz einer Glasphase geschildert, die sich nach schlagartigem Abkühlen der Flüssigkeit und anschließendem Aufheizen bei 135 K bildet. Oberhalb 175 K findet die langsame Umwandlung in die s_{III} -Phase statt. Da sich an der hier beschriebenen Apparatur sehr große Abkühlraten nicht erreichen lassen, mußte leider auf die Untersuchung der glasartigen Modifikation verzichtet werden.

8.1.1. Die statische Dielektrizitätszahl von Cycloheptanol

In Abbildung 8.2 sind die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit erstmals unter Druck durchgeführten DZ-Messungen an Cycloheptanol im Temperaturbereich von 243 - 303 K dargestellt. Die Daten wurden durch isotherme Arbeitsweise mit fallendem Druck erhalten, da bei Messungen mit steigendem Druck die Existenzbereiche der einzelnen Phasen zu höheren Drücken verschoben werden (analog den großen Unterkühlungseffekten bei isobaren Messungen). Die Meßfrequenz lag mit 5 - 10 kHz deutlich unterhalb der Absorptionsgebiete der Phasen I und II.

Bei Temperaturen oberhalb 273 K sind zwei Stufen in ϵ_r zu erkennen, die der $s_{II} \rightarrow s_I$ - und der Schmelzumwandlung $s_I \rightarrow l$ entsprechen. Messungen bei tieferen Temperaturen zeigen nur noch den $s_{II} \rightarrow s_I$ -Übergang; bei 243 K schließlich liegt die s_{II} -Phase bereits bei Normaldruck vor, so daß im untersuchten Druckbereich keine Diskontinuität in ϵ_r auftritt. Die in den Phasen s_I und s_{II} gemessenen hohen DZ-Werte weisen diese als plastisch-kristallin aus. Es ist interessant, daß für die bei tieferen Temperaturen bzw. höheren Drücken existente s_{II} -Phase höhere statische Dielektrizitätszahlen gemessen werden als in s_I ; häufig wird aufgrund des "Einfrierens" von Reorientierungsfreiheitsgraden eine geringfügige Abnahme gefunden. Als Beispiel für solches Verhalten seien hier nur das tertiäre Butylchlorid [26] und Cyclohexanon [1,27] genannt.

Jedoch werden von WÜRFELINGER [1,28] und CORFIELD und DAVIES [12] für die s_{II} -Phase des Cyclopentanol's ebenfalls höhere ϵ_r -Werte gefunden, wobei eine zusätzliche Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung (Auftreten der Phasen s_I' und s_{II}') festgestellt wurde. Aufgrund der hexagonalen Struktur des

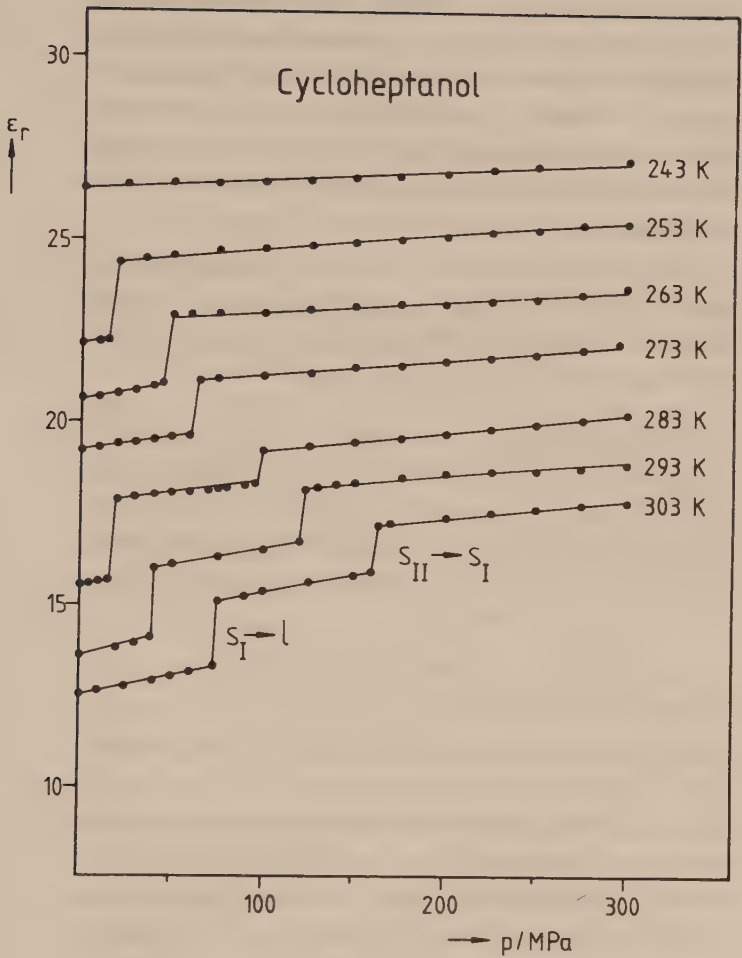


Abb. 8.2 : Die statische DZ von Cycloheptanol als Funktion
des Druckes für verschiedene Temperaturen

festen Cyclopentanol - plastische Phasen besitzen häufiger kubische Strukturen - sollen Anisotropieeffekte, welche von zufälligen Kristallwachstumsrichtungen abhängen, für die hohen DZ-Werte der Phasen s_{II} bzw. s_{II}' verantwortlich sein. WÜRFELIN-GER zitiert in diesem Zusammenhang DALICH et al. [29], wonach Cyclopentanol beim Kristallisieren seine c-Achse vorzugsweise zur Elektrodenoberfläche ausrichten soll.

Da für festes Cycloheptanol bis heute keine Kristallstrukturen bekannt sind, entfällt eine analoge Interpretation. Es ist jedoch die Abschätzung des Kirkwood'schen Korrelationsfaktors auf der Basis folgender Näherungen möglich:

1. Da bisher Dichtedaten der plastischen Phasen von Cycloheptanol nicht vorliegen, sind nur mit der Dichte der flüssigen Phase ($\rho^{20}=0.9554 \text{ g cm}^{-3}$ [43]) und den von SCHULTE [22] bestimmten Volumenänderungen bei den Phasenumwandlungen abgeschätzte Dichtewerte für s_I und s_{II} bei Normaldruck zugänglich [$\rho(s_I) \approx 0.9723 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho(s_{II}) \approx 0.9822 \text{ g cm}^{-3}$].

2. ϵ_∞ wird gemäß der empirischen Korrektur (Gl.2.9) zu $1.05n_D^2$ festgelegt ($n_D=1.4753$ bei 293 K [43])

3. Werte für das Dipolmoment sind bis heute in der Literatur nicht vorhanden. Aufgrund der Tatsache, daß sich die am häufigsten publizierten Dipolmomente von Cyclopentanol ($\mu=1.72 \text{ D}$ [44,68]) und Cyclohexanol ($\mu=1.69 \text{ D}$ [102]), jeweils in verdünnten Lösungen gemessen, nicht signifikant unterscheiden, wird hier das Dipolmoment von Cycloheptanol zu $\mu=1.7 \text{ D}$ angenommen.

Mit diesen Näherungen ergibt sich bei der Schmelzumwandlung (278 K, 0.1 MPa) $g(l) \approx 3.2$, $g(s_I) \approx 3.6$ und bei der $s_{II} \rightarrow s_I$ -Umwandlung (251 K, 0.1 MPa) $g(s_I) \approx 4$, $g(s_{II}) \approx 4.3$. Die weit

über eins liegenden Korrelationsfaktoren lassen kurzkettige, parallele Assoziate in den Phasen vermuten. Um eine Überinterpretation dieser sicherlich mit großen Fehlern behafteten Werte zu vermeiden, sollen diese nur dahingehend gedeutet werden, daß die DZ-Stufe beim Übergang $s_I \rightarrow s_{II}$ nicht allein durch die Dichtezunahme erklärbar ist. Vielmehr dürften strukturelle Unterschiede zwischen beiden Phasen im Sinne zunehmender paralleler Ausrichtung der Moleküle angenommen werden. Prinzipiell ist dieses Ergebnis mit Cyclopentanol vergleichbar; WÜRFLINGER ⁽¹⁾ fand dort sowohl für den Erstarrungsvorgang als auch die $s_I \rightarrow s_{II}$ -Umwandlung jeweils eine, wenn auch geringere, Zunahme des g -Faktors. Es sei noch darauf hingewiesen, daß die DZ für beide plastische Phasen des Cycloheptanols hier immer gut reproduzierbar war und keine Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Proben festgestellt wurde; vielmehr lieferte mehrfaches Durchlaufen der Phasenumwandlung durch entsprechende Temperatur- bzw. Druckführung im Rahmen der Meßgenauigkeit identische Ergebnisse.

Abbildung 8.3 zeigt die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätszahlen von Cycloheptanol entlang der Schmelzdruckkurve und der s_I - s_{II} -Koexistenzlinie. Die Meßdaten ($\square$ für $s_I \rightarrow s_{II}$ bzw. $\circ$ für $s_I \rightarrow l$) wurden, für jede Phasengrenze getrennt, durch ein Polynom zweiten Grades geglättet und zusammen mit den geglätteten Werten ($\bullet$) gegen den Druck aufgetragen. Für beide Umwandlungen nimmt die DZ längs den Koexistenzlinien mit steigendem Druck ab. Im gesamten Druckbereich ergibt sich eine Zunahme der statischen DZ um durchschnittlich 15.3 % beim Erstarren. Bei der $s_I \rightarrow s_{II}$ -Umwandlung nimmt ϵ_r nochmals um ca. 8.3 % zu.

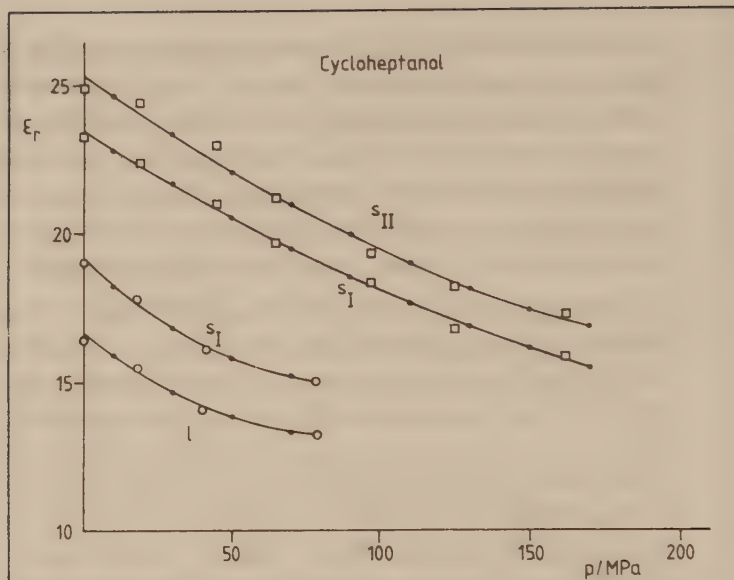


Abb. 8.3 : Druckabhängigkeit der DZ von Cycloheptanol längs verschiedener Koexistenzlinien

Die Tieftemperaturphase s_{III} tritt im bisher vorgestellten Temperatur- und Druckbereich noch nicht auf. Sie konnte nur durch Tempern über 10 - 15 h bei 170 K und 50 MPa (zur Vermeidung von Hohlraumbildung bei der Umwandlung) aus der s_{II} -Phase erhalten werden. Während dieser Zeit fiel die Dielektrizitätszahl auf Werte von ca. 3 - 4 ab, wie sie für orientierungsmäßig geordnete Molekülkristalle gefunden werden. Eine nach dieser Vorbehandlung und anschließendem Entspannen auf Normaldruck durchgeführte Aufheizmessung zeigt die Abbildung 8.4. Der sprunghafte Anstieg der DZ im Temperaturbereich

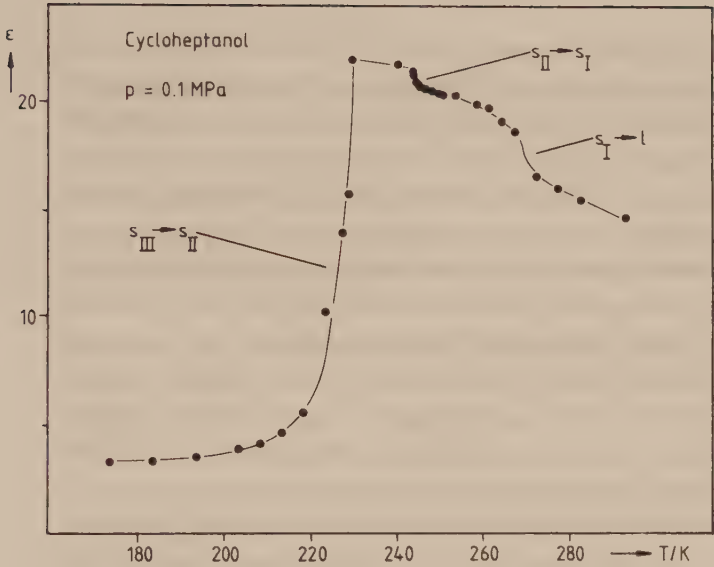


Abb. 8.4 : Die statische DZ von Cycloheptanol als Funktion der Temperatur bei Normaldruck

M. SHABLA KH, L. A. DISSADO AND R. M. HILL

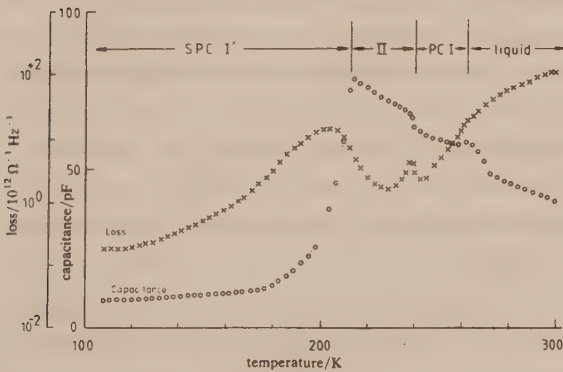


FIG. 31.—The dielectric response during heating of a sample of cycloheptanol from the low-temperature supercooled plastic crystal state I'.

Abb. 8.5 : Die statische DZ von Cycloheptanol als Funktion der Temperatur bei Normaldruck nach SHABLA KH et al. [30]

von ca. 215 - 230 K um fast 20 Einheiten entspricht der Umwandlung der normal-kristallinen s_{III} -Phase in die plastisch-kristalline s_{II} . Bei höheren Temperaturen folgen $s_{II} \rightarrow s_I$ (250.5 K) und der Schmelzvorgang (276 K) mit den, den isothermen Messungen in Abbildung 8.2 entsprechenden, stufenförmigen Abnahmen in ϵ_r . Qualitativ ist dieses Ergebnis identisch mit dem von SHABLA KH, DISSADO und HILL ^[30] beschriebenen Verhalten bei Normaldruck; ein quantitativer Vergleich der DZ-Daten ist leider nicht möglich, da die Autoren nur den gemessenen Kapazitätsverlauf in Abhängigkeit von der Temperatur angeben. In der ihrer Publikation entnommenen Abbildung 8.5 ist zusätzlich der dielektrische Verlust als Funktion der Temperatur eingezeichnet. Die niedrigen Kapazitätswerte unterhalb 180 K ordnen sie der zu starker Unterkühlung neigenden plastischen Hochtemperaturphase zu (diese unterkühlte Phase bezeichnen sie mit s_I'). Dies ist verständlich, da dem Aufheizen ein rasches Abkühlen der Probe voranging. Bei kleineren Abkühlraten beobachteten sie, entsprechend den Messungen dieser Arbeit, die relativ rasche Umwandlung der unterkühlten s_I' -Phase in die s_{II} -Phase und, bei entsprechend tieferen Temperaturen, den sehr langsamen $s_{II} \rightarrow s_{III}$ -Übergang (eine der Abbildung 8.4 entsprechende Aufheizmessung publizierten sie leider nicht). In einer späteren Arbeit ^[32] konnten sie durch die Untersuchung der Temperaturabhängigkeiten der Keimbildungs- und Phasenumwandlungsgeschwindigkeiten in elektrischen Gleichstromfeldern diese Ergebnisse bestätigen.

Auffallend ist in Abbildung 8.4 die über ein Temperaturintervall von ca. 20 K "verschmierte" $s_{III} \rightarrow s_{II}$ -Umwandlung, während $s_{II} \rightarrow s_I$ und das Schmelzen in einem engen Temperaturbereich auftreten. Dies dürfte auf die unvollständige Bildung von

s_{III} aus der Phase s_{II} zurückzuführen sein, da diese nach SCHULTE ⁽²²⁾ und auch ADACHI et al. ⁽²⁵⁾ bei Normaldruck ca. 3 Tage benötigt, so daß hier letztlich eine mit s_{II} verunreinigte s_{III} -Probe aufgeheizt wurde. Im Gegensatz zu den DTA-Messungen von SCHULTE konnte die $s_{III} \rightarrow s_{II}$ -Umwandlung auch bei isobaren Messungen oberhalb 130 MPa detektiert werden, jedoch wurden auch hier aufgrund des vorangegangenen unvollständigen $s_{II} \rightarrow s_{III}$ -Übergangs tiefere Umwandlungstemperaturen gefunden. SCHULTE konnte zwar nach Tempern bei 190 K und 300 MPa und anschließender Aufnahme der Thermogramme bei ca. 130 MPa die Verkürzung der Zeit für die Bildung der s_{III} -Phase auf ca. 2 h feststellen, jedoch bezieht sich diese Angabe auf die bei den DTA-Messungen eingesetzten Probenmengen von ca. 30 mg, während hier bis zu 10 g Substanz pro Kondensatorfüllung verwendet wurden. Versuchsweise durchgeführtes Tempern bis zu 3 Tagen bei 170 K und 300 MPa änderte an diesem Ergebnis nichts; es wurde immer noch ein geringfügiger Abfall in ϵ_r beobachtet. Die beim Aufheizen sich ergebenden Umwandlungstemperaturen lagen immer bis zu 3 K unterhalb den durch Extrapolation der s_{III} - s_{II} -Koexistenzlinie zu erwartenden, so daß auf die Einzeichnung dieser Umwandlungspunkte in das Phasendiagramm verzichtet wurde. Die Hypothese, daß eventuell eingeschlossenes Druckgas diese Effekte bewirkt haben könnte, ließ sich nicht bestätigen.

Den Meßpunkten der einzelnen Isothermen in Abbildung 8.2 wurde, für jede Phase getrennt, ein Polynom zweiten Grades angepaßt. Die so geglätteten Daten sind in Tabelle 8.2 zusammengefaßt. Waagerechte Striche trennen die verschiedenen Phasen. Die Genauigkeit der Werte wird für die flüssige Phase auf 0.5 % geschätzt, für die s_I - und s_{II} -Phase auf ca. 1 - 1.5 %.

**Tabelle 8.2 : Statische Dielektrizitätszahl von Cycloheptanol
als Funktion von Temperatur und Druck**

p/MPa	T / K						
	303	293	283	273	263	253	243
0.1	12.51	13.52	15.57	19.26	20.64	22.15	26.40
10	12.60	13.65	15.59	19.33	20.69	22.19	26.41
20	12.70	13.75	17.89	19.40	20.76	24.44	26.42
30	12.80	13.92	17.94	19.46	20.85	24.47	26.44
40	12.90	14.08	17.99	19.53	20.99	24.50	26.45
50	13.01	16.11	18.05	19.59	22.95	24.53	26.47
60	13.13	16.20	18.11	19.65	22.96	24.56	26.48
70	13.22	16.29	18.18	21.19	22.97	24.60	26.50
80	15.21	16.40	18.26	21.21	22.98	24.63	26.52
90	15.30	16.49	18.34	21.26	22.99	24.67	26.54
100	15.37	16.58	19.22	21.29	23.01	24.71	26.56
110	15.46	16.67	19.27	21.32	23.02	24.75	26.59
120	15.54	16.75	19.31	21.35	23.04	24.80	26.61
130	15.63	18.29	19.36	21.39	23.06	24.84	26.64
140	15.71	18.39	19.40	21.42	23.08	24.89	26.67
150	15.80	18.47	19.45	21.45	23.11	24.94	26.70
160	15.88	18.55	19.50	21.49	23.13	24.99	26.73
170	17.24	18.62	19.55	21.53	23.16	25.04	26.76
180	17.30	18.68	19.60	21.57	23.19	25.09	26.79
190	17.35	18.73	19.65	21.61	23.22	25.15	26.83
200	17.41	18.78	19.70	21.65	23.26	25.20	26.86
210	17.46	18.83	19.75	21.69	23.29	25.26	26.90
220	17.51	18.86	19.81	21.73	23.33	25.32	26.94
230	17.56	18.89	19.86	21.77	23.37	25.38	26.98
240	17.61	18.91	19.92	21.81	23.41	25.44	27.02
250	17.65	18.93	19.97	21.85	23.45	25.51	27.06
260	17.70	18.95	20.03	21.90	23.49	25.57	27.11
270	17.74	18.97	20.09	21.95	23.54	25.64	27.15
280	17.78	18.99	20.15	22.00	23.59	25.71	27.20
290	17.82	19.01	20.21	22.04	23.64	25.78	27.24
300	17.86	19.02	20.27	22.09	23.69	25.85	27.29

—— ϵ_I - l - Umwandlung

--- ϵ_{II} - ϵ_I - Umwandlung

8.1.2. Die frequenzabhängige DZ von Cycloheptanol

Dielektrische Relaxationsphänomene der meisten polaren Substanzen werden häufig erst im Gigahertz - Bereich beobachtet. Bei Cycloheptanol findet diese zum Teil, analog Cyclopentanol ^[1] und Cyclohexanol ^[6,31], im Bereich bis ca. 10 MHz statt, so daß die hier verwendete Apparatur die Untersuchung der dielektrischen Absorption der beiden reorientierungsmäßig fehlgeordneten Phasen des Cycloheptanols gestattet.

Zur Auswertung der Messungen werden die in Kapitel 5.3. abgeleiteten Gleichungen (5.5) und (5.6) verwendet. Durch Kombination mit der die Kapazität des verwendeten Kondensators beschreibenden Gleichung (6.2) ist der Realteil der komplexen Dielektrizitätszahl über die Gleichung (8.1) zugänglich:

$$\epsilon' = \frac{C_k - C_0}{C_1} \quad (8.1)$$

Der Imaginärteil wird aus Gleichung (5.7) bestimmt. Die spezifische Leitfähigkeit σ_0 ist aus dem Grenzwert $\lim_{f \rightarrow 0} (G_k)$ und Umrechnung in σ_0 berechenbar. Für die plastischen Phasen des Cycloheptanols liegt σ_0 in der Größenordnung von 10^{-9} bis $10^{-11} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, so daß der erste Summand in Gleichung (5.8) vernachlässigt werden kann.

Die Auftragung des Realteils der komplexen DZ gegen den dekadischen Logarithmus der Frequenz in Hertz für die sn-Phase bei verschiedenen Temperaturen und einem Druck von 200 MPa zeigt die Abbildung 8.6. Die parallel zur Abszisse verlaufenden Kurvenstücke entsprechen der relativen statischen Dielektrizitätszahl ϵ_r in Abbildung 8.2. Die Temperaturabhängigkeit der verzögerten Gleichgewichtseinstellung der Dipole ist

deutlich erkennbar: niedrigere Temperaturen verschieben den dem Fortfall der Orientierungspolarisation entsprechenden Abfall in ϵ' zu niedrigeren Frequenzen. Bei höheren Frequenzen ist für die tiefen Temperaturen das Erreichen des Werts der Hochfrequenz-DZ erkennbar ($\epsilon_{\infty} \approx 3-4$); bei höheren Temperaturen ist aufgrund apparativer Gegebenheiten ($f_{\max}=13$ MHz) nicht mehr der gesamte Abfall aufzunehmen.

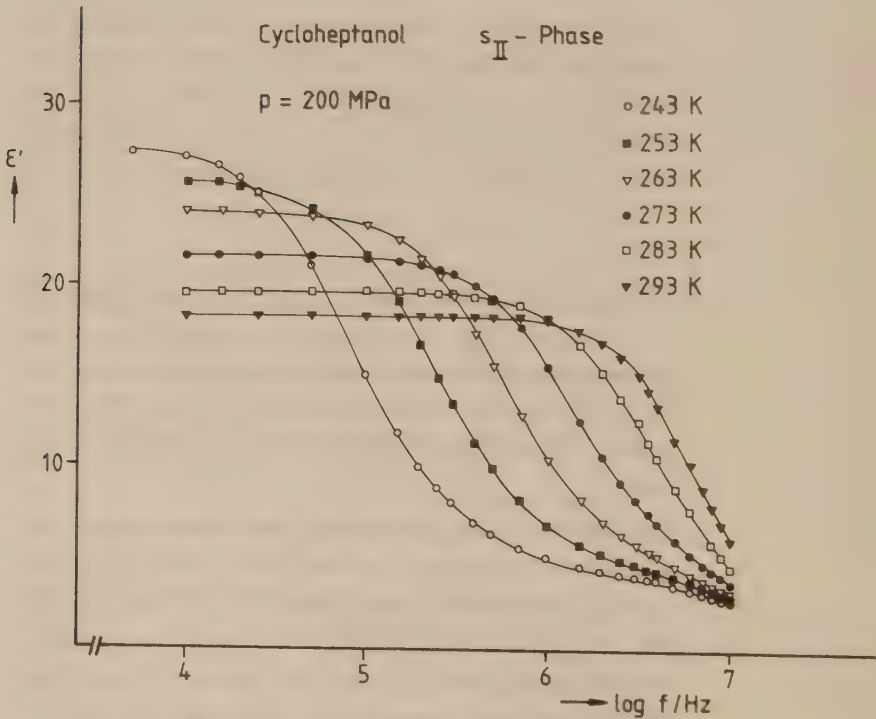


Abb. 8.6 : Frequenzabhängigkeit des Realteils der DZ als Funktion der Temperatur bei 200 MPa

Abbildung 8.7 zeigt das gleiche Verhalten bei Normaldruck. Die hier eingezeichneten Isothermen beziehen sich auf die Flüssigkeit (283 K), die s_I -Phase (273, 263 und 253 K) und die s_{II} -Phase (243 K). Die jeweiligen ϵ_r -Zunahmen an den Phasenübergängen sind der Abbildung zu entnehmen. Obwohl die Temperaturdifferenzen zwischen den Isothermen 10 K betragen, ist die Verschiebung der Frequenzlage des DZ-Abfalls zwischen den einzelnen Phasen größer als bei entsprechenden Temperaturänderungen innerhalb einer Phase (hier s_I).

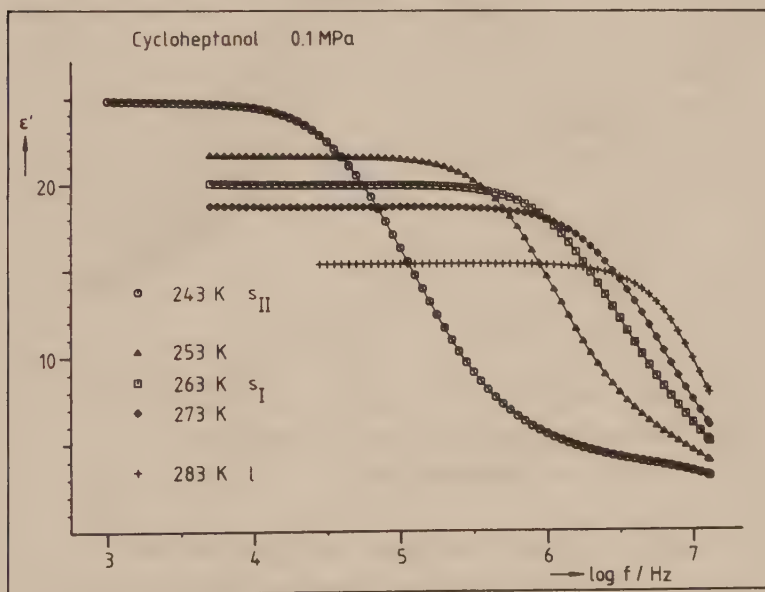


Abb. 8.7 : Frequenzabhängigkeit des Realteils der DZ als Funktion der Temperatur bei Normaldruck

Steigender Druck bewirkt qualitativ das gleiche Verhalten wie fallende Temperaturen. Abbildung 8.8 zeigt für die 263 K -

Isotherme den Realteil der DZ in Abhängigkeit vom Druck. Auch hier ist die Phasenumwandlung $s_{II} \rightarrow s_I$ detektierbar; zwischen 40 und 50 MPa, also bei der kleinsten Druckdifferenz, sind der Sprung in ϵ_r und die Frequenzverschiebung am größten.

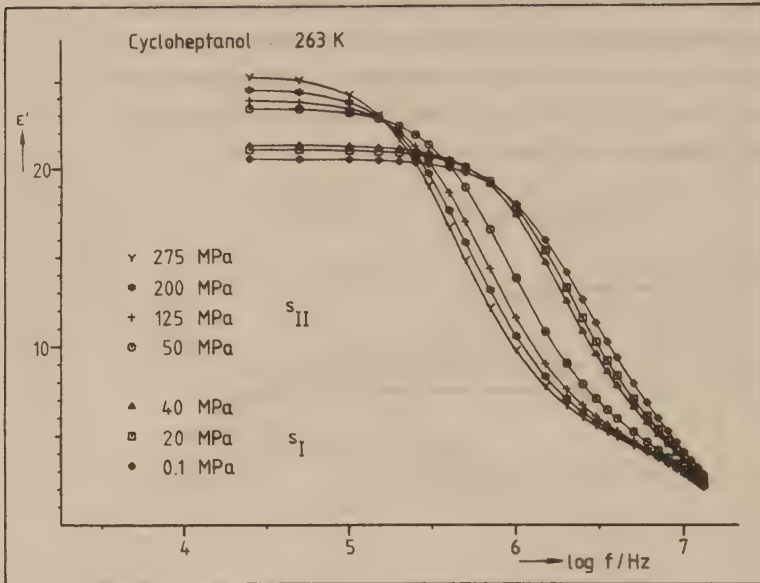


Abb. 8.8 : Frequenzabhängigkeit des Realteils der DZ als Funktion des Drucks bei 263 K

Die bisherigen Ausführungen gelten analog auch für den Imaginärteil. Steigender Druck bzw. fallende Temperatur bewirkt die Verschiebung der Verlustkurvenmaxima zu niedrigeren Frequenzen und die Zunahme des Absolutwertes des Verlustes. Die Abbildungen 8.9 bis 8.11 zeigen die den Realteilen (Abb. 8.6–8.8) entsprechenden Auftragungen von ϵ'' gegen den dekadischen Logarithmus der Frequenz. Phasenumwandlungen machen sich auch

hier bemerkbar. Beispielsweise gehört in Abbildung 8.11 die Verlustkurve bei 50 MPa zur s_{II} -, die bei 40 MPa zur s_I -Phase. Die Frequenzverschiebung ist hier am größten.

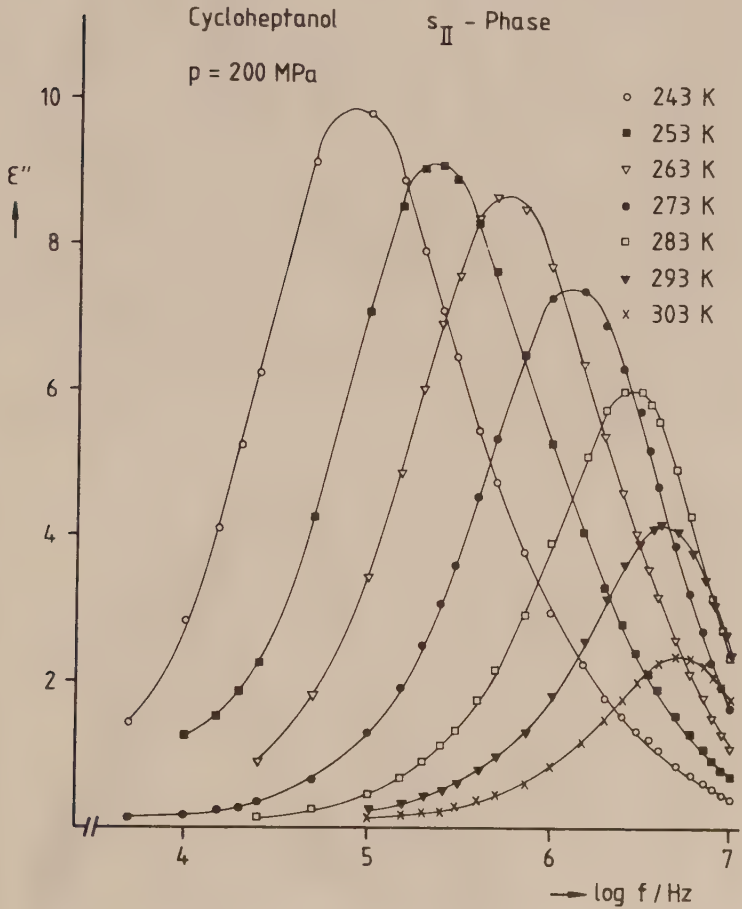


Abb. 8.9 : Verlustkurven für verschiedene Temperaturen
bei 200 MPa

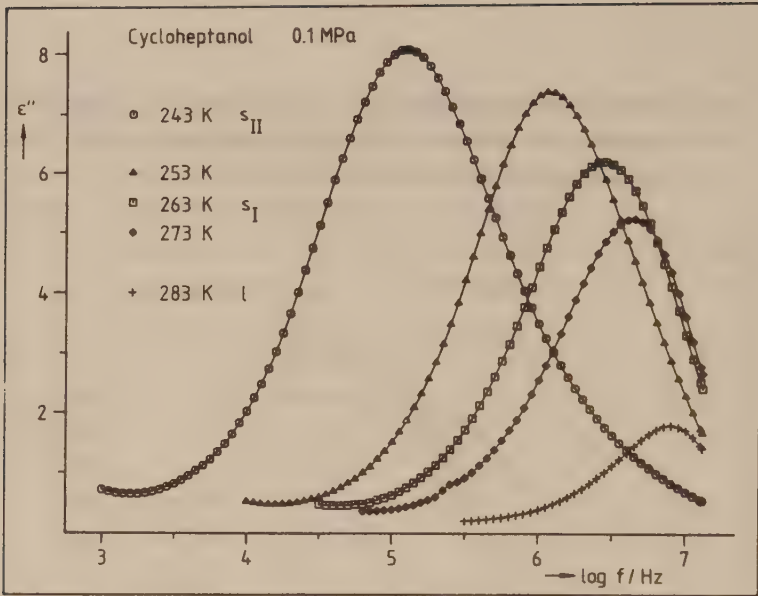


Abb. 8.10 : Verlustkurven für verschiedene Temperaturen bei Normaldruck

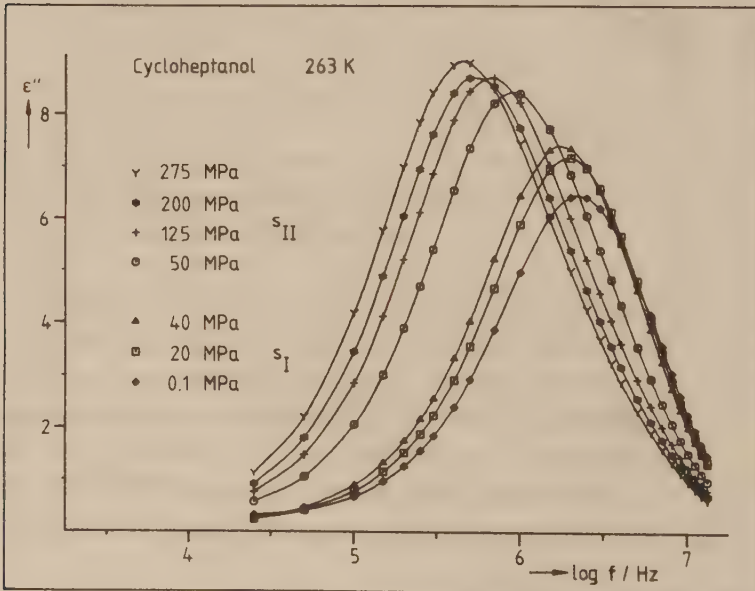


Abb. 8.11 : Verlustkurven für verschiedene Drücke bei 263 K

Bei hohen Temperaturen bzw. niedrigen Drücken werden leider die Verlustkurven wegen des begrenzten Frequenzbereiches nicht mehr vollständig erfaßt. Dieser Sachverhalt macht sich auch in den Cole-Cole-Plots bemerkbar. Abbildung 8.12 zeigt sie für die s_{II} -Phase bei 200 MPa und verschiedene Temperaturen. Die Meßfrequenz steigt bei dieser Form der Auftragung von ϵ'' gegen ϵ' im Gegenurzeigersinn an. Der (extrapolierte) Schnittpunkt mit der Abszisse auf der niederfrequenten (rechten) Seite entspricht der statischen DZ, der auf der hochfrequenten (linken) ϵ_{∞} . Während für ϵ_r eine Temperatur- und Druckabhängigkeit beobachtet wird, bleibt ϵ_{∞} (≈ 3) im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant. Mit steigender Temperatur ist eine deutliche Verkleinerung und Abflachung der Auftragungen zu beobachten. Der beim Vorliegen eines einfachen Debye'schen Mechanismus mit einer Relaxationszeit resultierende Halbkreis wird hier nicht gefunden. Vielmehr ähneln die Auftragungen dem mittels der empirischen Cole-Davidson-Gleichung vorhergesagten Verhalten (bei 293 und 303 K scheint aber noch eine hiervon beträchtliche Abweichung zu bestehen, welche aber wohl zum Teil auf der zunehmenden Unsicherheit der Daten oberhalb 7 MHz beruhen dürfte). Im Kapitel 11 wird diskutiert, inwieweit sich die experimentellen Daten durch die bereits vorgestellten Modelle zur dielektrischen Relaxation (s.Kap.2.3.) beschreiben lassen. Für die s_I -Phase des Cycloheptanols wurde ebenfalls eine starke Abweichung vom Debye-Verhalten festgestellt, siehe Abbildung 8.13. Die normal-kristalline Tieftemperaturphase s_{III} zeigt, wie aufgrund der charakteristisch niedrigen statischen DZ bereits zu erwarten war, im untersuchten Frequenzbereich keine Absorptionserscheinungen.

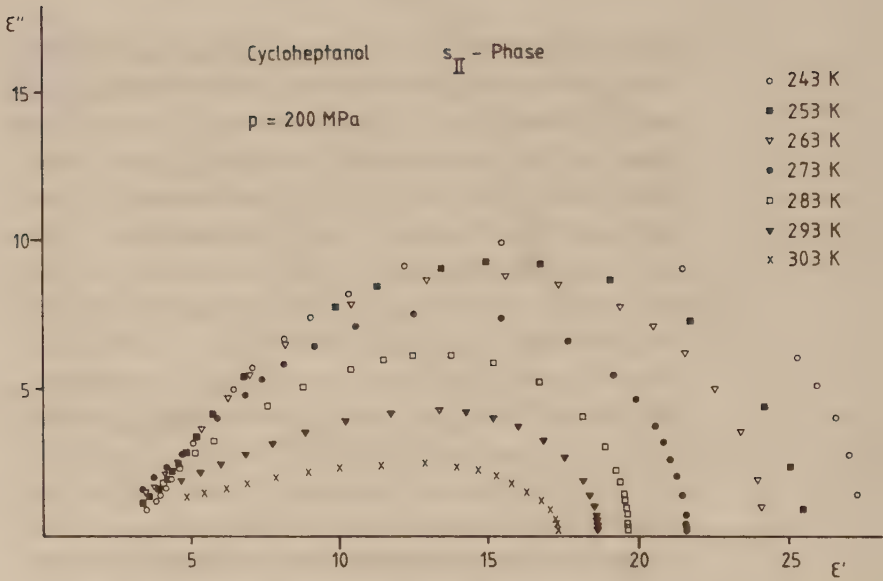


Abb. 8.12 : Cole-Cole-Plot der s_{II} -Phase für verschiedene Temperaturen bei 200 MPa

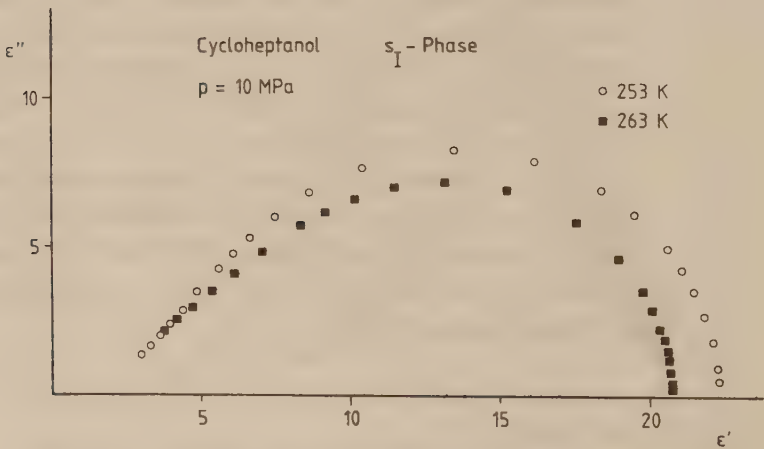


Abb. 8.13 : Cole-Cole-Plot der s_I -Phase bei 10 MPa und zwei verschiedenen Temperaturen

Ähnlich wie beim Cyclopentanol, das ebenfalls zwei plastische Phasen aufweist, hat man also auch beim Cycloheptanol zwei Relaxationszeitskalen mit verschiedenen Druck- und Temperaturabhängigkeiten zugrunde zu legen. Auf die hieraus resultierenden unterschiedlichen Aktivierungsgrößen wird in einem späteren Kapitel dieser Arbeit eingegangen.

Abschließend sei noch einmal darauf hingewiesen, daß SHABLAKH et al. [30] ein qualitativ identisches Verhalten der Phasen I und II bei Normaldruck beschreiben.

8.2. Cyclooctanol

Nach der Anfertigung und Kalibrierung des Kondensators II wurde mit dem Vermessen von Cyclooctanol begonnen. Auch hier soll den Ergebnissen das Phasenverhalten vorangestellt werden.

Aus DSC-Normaldruckmessungen von DWORKIN, FUCHS, GHELFENSTEIN und SZWARC ^[33] war neben einer glasartigen Modifikation unterhalb der Schmelzumwandlung eine weitere feste Phase bekannt. SHABLA KH et al. ^[30] untersuchten ebenfalls Cyclooctanol mit Hilfe dielektrischer Messungen. Sie bestätigten das von DWORKIN et al. gefundene Phasenverhalten, jedoch mit einer signifikanten Verschiebung der Phasenumwandlungen zu höheren Temperaturen, was eine geringe Reinheit der von DWORKIN verwendeten Substanz vermuten ließ.

Schließlich wurde parallel zu dieser Arbeit Cyclooctanol von EDELMANN ^[21] mittels DTA erstmals bis zu Drücken von 300 MPa untersucht. Das von ihm erstellte Phasendiagramm zeigt die Abbildung 8.14. Neben den DTA-Ergebnissen sind auch hier die aus den Messungen der statischen Dielektrizitätszahl resultierenden Phasenumwandlungspunkte (ausgefüllte Quadrate) eingezeichnet. Demzufolge weist Cyclooctanol unterhalb der Schmelzdruckkurve die schon bekannten Phasen s_I und s_{II} auf (für $p < 100$ MPa). Aus den Arbeiten von SHABLA KH et al. ging bereits hervor, daß s_I zu den plastisch-kristallinen Substanzen gehört, während s_{II} eine normale Tieftemperaturmodifikation darstellt. Bei Drücken oberhalb 100 MPa fand EDELMANN zwei weitere, bis dahin unbekannte, druckinduzierte Phasen, die er als s_{III} und s_{IV} bezeichnete. Die hieraus resultierenden zwei Tripelpunkte gibt er mit ca. 105 MPa und 277 K für das Phasengleichgewicht $s_I/s_{II}/s_{III}$ und ca. 130 MPa und 278 K für das Phasengleichgewicht $s_{II}/s_{III}/s_{IV}$ an.

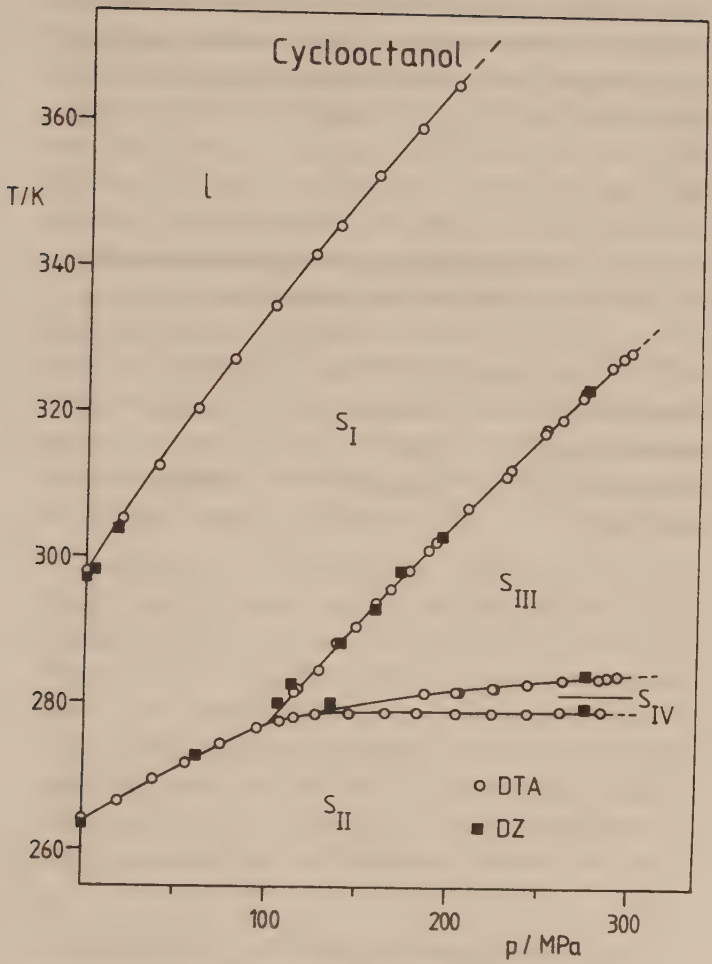


Abb. 8.14 : Phasendiagramm von Cyclooctanol nach DTA- [21]
und DZ-Messungen

Obwohl, wie bereits im Kapitel 7 erwähnt, hier nicht mittels präparativer Gaschromatographie gereinigte Substanz eingesetzt werden konnte, ist die Übereinstimmung der DZ-Ergebnisse mit den Daten von EDELMANN zufriedenstellend. Tabelle 8.3 gibt einen Literaturvergleich der Umwandlungstemperaturen bei Normaldruck.

Tabelle 8.3 : Literaturvergleich der Umwandlungstemperaturen von Cyclooctanol bei Normaldruck

Autor	$S_{II} \rightarrow S_I$	$S_I \rightarrow l$
DWORKIN et al. ^[33]	246.5 K	283.8 K
SHABLAKEH et al. ^[30]	265 K	295 K
EDELMANN ^[21]	264.1 K	297.5 K
diese Arbeit	263 K	296 K

8.2.1. Die statische DZ von Cyclooctanol

Die Phasenumwandlungen von der unterkühlten Flüssigkeit bzw. plastischen Phase s_I in die Tieftemperaturmodifikationen laufen teilweise sehr langsam ab. Dies wird auch durch die Untersuchungen von SHABLAKEH et al. ^[32] zur Kristallisation unter dem Einfluß elektrischer Gleichstromfelder bestätigt. EDELMANN ^[21] konnte demzufolge nach raschem Abkühlen beim folgenden Aufheizvorgang die Umwandlung der unterkühlten in die thermodynamisch jeweils stabilen Phasen als exotherme Vorgänge detektieren. Da an der hier verwendeten Apparatur nur wesentlich kleinere Abkühlraten erreicht werden, treten die Phasenübergänge bereits während des Kühlens auf, wobei die Umwandlungszeiten aufgrund der großen Probenmengen teilweise mehrere Stunden betragen. Beim Aufheizen bzw. Senken des Meßdrucks laufen die Umwandlungen in umgekehrter Richtung relativ schnell innerhalb weniger Minuten ab.

Die Abbildung 8.15 zeigt die Temperaturabhängigkeit der statischen Dielektrizitätszahl von Cyclooctanol bei Normaldruck. Ausgehend von der normalkristallinen Phase s_{II} (welche durch längeres Tempern der s_I -Phase bei 220 K und 10 MPa erhalten wurde) findet beim Aufheizen die $s_{II} \rightarrow s_I$ -Umwandlung (263K), verbunden mit einer DZ-Zunahme um ca. 15 Einheiten, statt. Die hohen DZ-Werte der s_I -Phase weisen diese, in Übereinstimmung mit der Literatur ^[30], als reorientierungsmäßig fehlgeordnet aus. Am Schmelzpunkt (296 K) nimmt die DZ ab.

Isobare Messungen bei höheren Drücken zeigen neben s_I und s_{II} die von EDELMANN gefundenen, druckinduzierten Phasen s_{III} und s_{IV} . In Abbildung 8.16 ist eine Aufheizmessung (Heizrate ca.

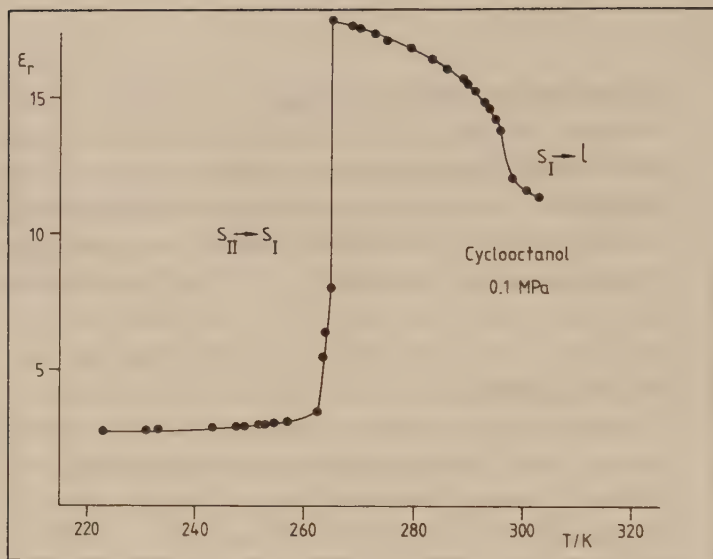


Abb. 8.15 : Die statische DZ von Cyclooctanol als Funktion der Temperatur bei Normaldruck

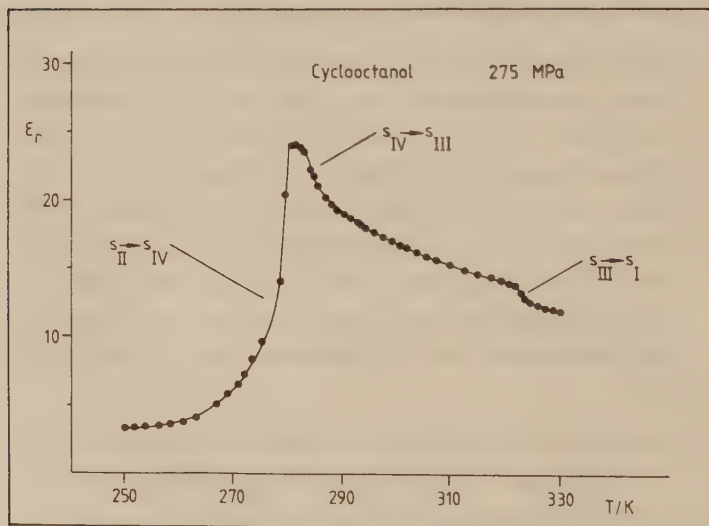


Abb. 8.16 : Die statische DZ von Cyclooctanol als Funktion der Temperatur bei 275 MPa

0.5 K min⁻¹) bei 275 MPa wiedergegeben. Aus der s_{II}-Phase bildet sich bei ca. 275 - 280 K s_{IV}. Die Umwandlung ist mit einem gewaltigen ϵ_r -Sprung um 22 verbunden. Der hohe DZ-Wert läßt ein beträchtliches Maß an reorientierungsmäßiger Fehlordnung vermuten. Als Begründung für den relativ breiten Temperaturbereich, in dem der Übergang stattfindet, dürfte die kurze Temperzeit von wenigen Minuten der s_{II}-Phase vor dem Aufheizen angesehen werden (unvollständige Bildung von s_{II}). Aufgrund des kleinen Existenzbereichs setzt bei 283 K die Umwandlung in die s_{III}-Phase ein, wobei eine Abnahme von ϵ_r auf ca. 19 beobachtet wird. Demzufolge sollte s_{III} ebenfalls den plastisch-kristallinen Phasen zugerechnet werden. Bei 323 K findet die Umwandlung s_{III}→s_I statt, wiederum mit einer, wenn auch kleineren, DZ-Stufe. Der Schmelzvorgang konnte bei einer aus dem Phasendiagramm abgeschätzten Temperatur von ca. 390 K aufgrund apparativer Gegebenheiten nicht mehr registriert werden. Analoge Messungen bei niedrigeren Drücken oberhalb 135 MPa lieferten ähnliche Resultate, jedoch ist hier der Existenzbereich von s_{IV} wesentlich kleiner, so daß zum Teil nur ein der s_{IV}-Phase zuzuordnender hoher DZ-Wert aufgenommen werden konnte.

Systematische isotherme Untersuchungen bestätigen dieses Bild. Abbildung 8.17 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen im Temperaturbereich von 273 bis 303 K und Drücken bis 300 MPa. Wegen der großen Überdrückbarkeit der einzelnen Phasen wurden, wie beim Cycloheptanol, nur die mit sinkendem Meßdruck erhaltenen Daten berücksichtigt. Anhand der 280 K - Isotherme, welche die drei Reorientierungsphasen erfaßt, kann die Notwendigkeit dieser Vorgehensweise besonders gut gerechtfertigt werden. Ausgehend von s_I bei einem Druck von ca. 50 MPa, wurde die

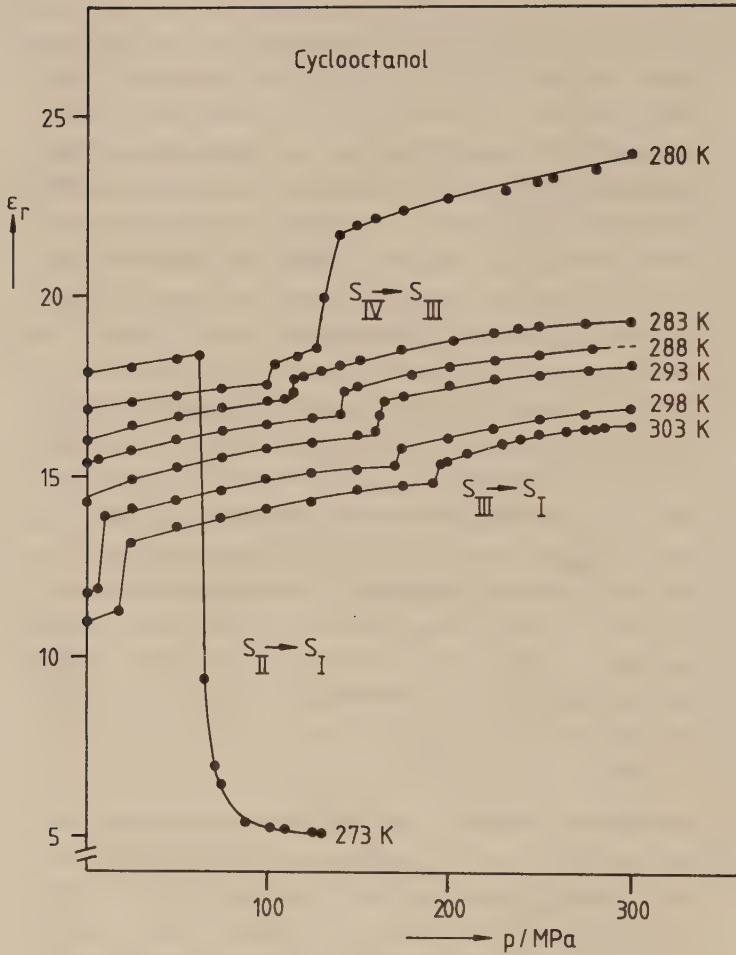


Abb. 8.17 : Die statische DZ von Cyclooctanol als Funktion
des Druckes für verschiedene Temperaturen

Umwandlung $s_I \rightarrow s_{III}$ bei der schrittweisen Kompression mit einer Überdrückung von 100 MPa bei ca. 200 MPa anhand des DZ - Sprungs detektiert. Bei ca. 325 MPa bildete sich dann hieraus langsam s_{IV} . Anschließendes stufenförmiges Entspannen lieferte den hier dargestellten Verlauf der DZ in Abhängigkeit vom Druck für diese Temperatur: zunächst bildet sich aus s_{IV} zwischen 130 und 140 MPa die Phase s_{III} , welche sich bei 106 MPa nach s_I umwandelt. Isotherme und isobare Messungen bestätigen im Rahmen der Meßgenauigkeit die von EDELMANN mitgeteilten Tripelpunkte.

Die Messungen bei höheren Temperaturen zeigen nochmals die gegenüber s_I höhere statische Dielektrizitätszahl der s_{III} -Phase. Der DZ-Sprung am Phasenübergang ist, unabhängig vom verwendeten Kondensator, Schwankungen (3.2 bis 6.7 %) unterworfen; die mittlere Zu- bzw. Abnahme in ϵ_r ist mit 4.3 % nur ungefähr halb so groß wie die bei der $s_{III} \rightarrow s_I$ -Umwandlung des Cycloheptanols. Hier drückt sich auch die gegenüber der s_I -Phase nicht so gute Reproduzierbarkeit der DZ-Werte der s_{III} -Phase aus, welche wahrscheinlich auf eine höhere Sprödigkeit und demzufolge auf eingeschränkteres Fließverhalten zurückzuführen sind. Dies gilt auch für die s_{IV} -Phase. Eine Abhängigkeit der Dielektrizitätszahl von der thermischen Vorbehandlung konnte nicht festgestellt werden. Am Schmelzpunkt wird eine weitere Abnahme von ϵ_r registriert (19 % bei 298 K, 16 % bei 303 K).

Die auf Grundlage der von EDELMANN ^[21] bestimmten Volumenänderung am Schmelzpunkt ($\Delta V = 2.67 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) und den weiteren Daten ($\rho^{20} = 0.974 \text{ g cm}^{-3}$; $n_D = 1.4871$ bei 293 K ^[103]; hypothetisches Dipolmoment $\mu = 1.7 \text{ D}$) berechneten Korrelationsfaktoren ergaben für den Erstarrungsvorgang bei Normaldruck, analog dem

Cycloheptanol, eine signifikante Zunahme $\lg(l) \approx 2.6$, $g(s_1) \approx 3.1$]. Für die weiteren Phasen erscheint eine Abschätzung aufgrund fehlender Dichtedaten wenig sinnvoll. EDELMANN konnte anhand von Umwandlungsenthalpieverhältnissen auf die Volumenänderungen bei den Phasenumwandlungen schließen. Demnach sind diese bei der Schmelzumwandlung und dem $s_{III} \rightarrow s_I$ -Übergang deutlich größer als die bei den Übergängen $s_{II} \rightarrow s_{IV}$ und $s_{IV} \rightarrow s_{III}$. Demzufolge sollte der Dichteunterschied zwischen s_{IV} und s_{III} geringer sein als der zwischen den übrigen Phasen, so daß die große Differenz der statischen DZ hier nicht allein durch die Dichteänderung erklärt werden kann, sondern vielmehr strukturelle Unterschiede vermuten läßt. Eine kristallographische Charakterisierung der Phasen von Cyclooctanol, auch unter Normaldruck, ist bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht erfolgt.

Den Meßpunkten der einzelnen Isothermen in Abbildung 8.17 wurde, für jede Phase getrennt, ein Polynom zweiten Grades angepaßt. Die so geglätteten Daten sind in Tabelle 8.4 wiedergegeben. Die Genauigkeit der Werte der flüssigen und der s_I -Phase wird auf 0.5 % geschätzt, die der s_{III} - und s_{IV} -Phase auf nur ca. 2 - 3 %. Waagerechte Striche trennen verschiedene Phasen.

Eine Auftragung der Dielektrizitätszahl gegen die Temperatur ist in der Abbildung 8.18 für die Isobaren bei 0.1, 50, 100, 150, 200 und 250 MPa dargestellt.

**Tabelle 8.4 : Statische Dielektrizitätszahl von Cyclooctanol
als Funktion von Temperatur und Druck**

p/MPa	T / K						
	303	298	293	288	283	280	273
0.1	10.96	11.62	14.27	15.36	15.94	16.90	17.87
10	11.20	14.01	14.48	15.53	16.12	16.97	17.95
20	13.04	14.11	14.68	15.64	16.29	17.04	18.02
30	13.20	14.20	14.87	15.77	16.44	17.12	18.10
40	13.34	14.29	15.04	15.90	16.57	17.19	18.17
50	13.48	14.38	15.21	16.01	16.70	17.25	18.25
60	13.60	14.47	15.36	16.12	16.80	17.32	18.32
70	13.41	14.55	15.49	16.22	16.90	17.38	17.00
80	13.81	14.64	15.62	16.31	16.98	17.44	
90	13.92	14.72	15.73	16.39	17.05	17.50	5.41
100	14.01	14.79	15.83	16.47	17.10	17.56	5.21
110	14.11	14.87	15.92	16.54	17.14	18.30	5.15
120	14.23	14.94	15.99	16.60	17.75	18.39	
130	14.36	15.01	16.05	16.65	17.91	18.48	5.10
140	14.46	15.08	16.10	16.69	18.06	21.92	
150	14.56	15.14	16.14	17.51	18.20	22.01	SI I
160	14.64	15.21	16.16	17.65	18.34	22.14	
170	14.71	15.26	17.24	17.75	18.46	22.27	
180	14.77	15.75	17.33	17.84	18.57	22.40	
190	14.81	15.88	17.40	17.92	18.68	22.53	
200	15.36	16.00	17.48	18.01	18.77	22.65	
210	15.56	16.11	17.55	18.08	18.26	22.78	
220	15.74	16.22	17.62	18.15	18.94	22.90	
230	15.90	16.32	17.68	18.24	19.01	23.02	
240	16.03	16.40	17.74	18.33	19.07	23.14	
250	16.14	16.48	17.80	18.42	19.12	23.26	
260	16.23	16.55	17.85	18.50	19.77	23.38	
270	16.30	16.62	17.90	18.56	19.20	23.49	
280	16.34	16.67	17.95	18.61	19.23	23.61	
290	16.36	16.71	17.99		19.25	23.72	
300	16.38	16.75	18.03		19.27	23.83	
310						23.94	
320						24.05	

..... S_I - I -Umwandlung

———— S_{III} - S_I -Umwandlung

----- S_{IV} - S_{III}-Umwandlung

//// S_{II} - S_I -Umwandlung

--- S_{II}-S_{III}- bzw. S_{II}-S_{IV}-Umwandlung

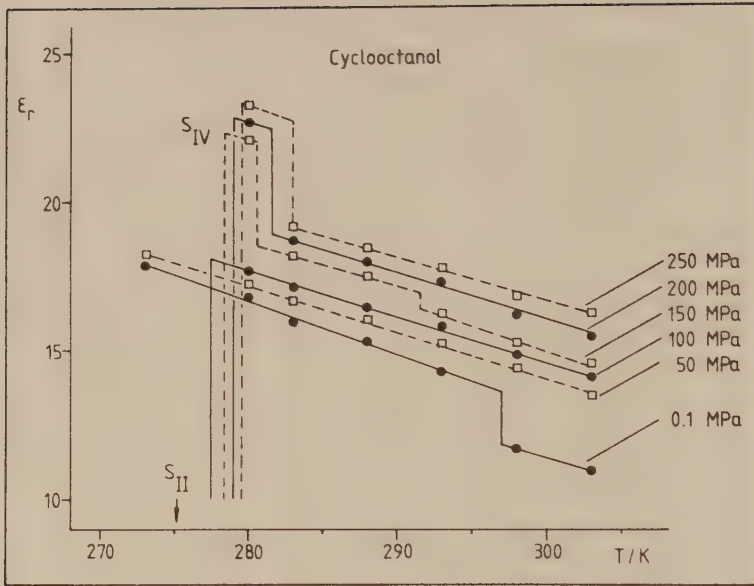


Abb. 8.18 : Statische Dielektrizitätszahl des Cyclooctanols
als Funktion der Temperatur

8.2.2. Die frequenzabhängige DZ von Cyclooctanol

Wie schon beim Cycloheptanol konnten am Cyclooctanol ebenfalls dielektrische Relaxationsphänomene mit der hier verwendeten Apparatur untersucht werden. Von besonderem Interesse war die Fragestellung, ob sich die drei Reorientierungsphasen auch bezüglich ihrer Absorption unterschiedlich verhalten würden, um demzufolge die Phasenumwandlungen auch anhand der komplexen DZ detektieren zu können. Die Berechnungen von ϵ' und ϵ'' wurden mittels der im Kapitel 8.1.2. angegebenen Gleichungen durchgeführt. Die spezifische Leitfähigkeit σ_0 der einzelnen Phasen betrug 10^{-9} bis $10^{-12} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, so daß wiederum die Näherung $\epsilon_{\text{gesamt}} \approx \epsilon_{\text{dielektrisch}}$ benutzt werden konnte.

Eine Sonderstellung nimmt bei der Besprechung der komplexen Dielektrizitätszahl natürlich die 280 K - Isotherme ein, da sie den Existenzbereich der drei Reorientierungsphasen schneidet (s.a. Phasendiagramm Abb. 8.14). Die entsprechenden Auftragungen der Real- und Imaginärteile gegen den dekadischen Logarithmus der Frequenz in Hertz zeigt die Abbildung 8.19. An dieser Stelle sei auf die hier und in den folgenden Abbildungen unterschiedlichen Abszissenskalierungen hingewiesen. Für den Realteil wurden, um die graphischen Darstellungen übersichtlicher zu gestalten, nur die Daten oberhalb 30 kHz, entsprechend 4.5 in der logarithmischen Auftragung, eingezeichnet, während für die Verlustkurven der gesamte vermessene Bereich von 1 kHz bis 13 MHz berücksichtigt wurde. Ferner sind die Ordinatenkalierungen der Realteilabbildungen der Dynamik der Meßwerte angepaßt, um die größtmögliche Übersichtlichkeit zu gewährleisten. Die Isobaren bei 325, 255 und 173 MPa gehören zur s_{IV} -Phase, die bei 125 MPa zur s_{III} -Phase, die bei niedrigeren

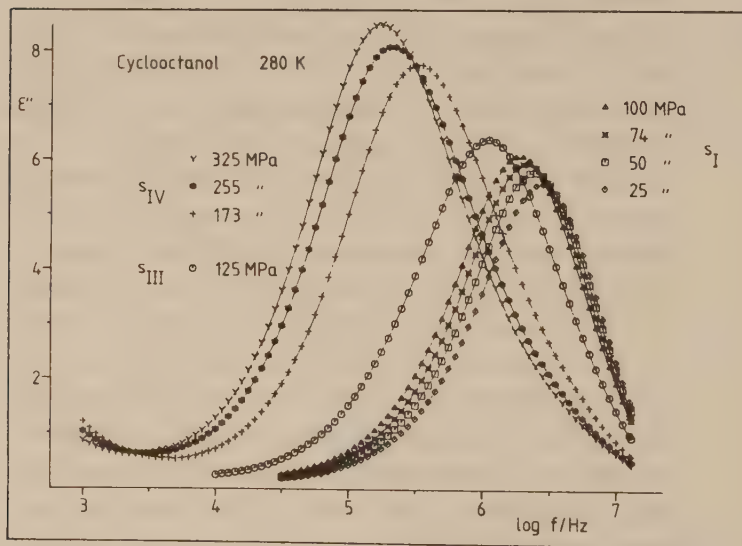
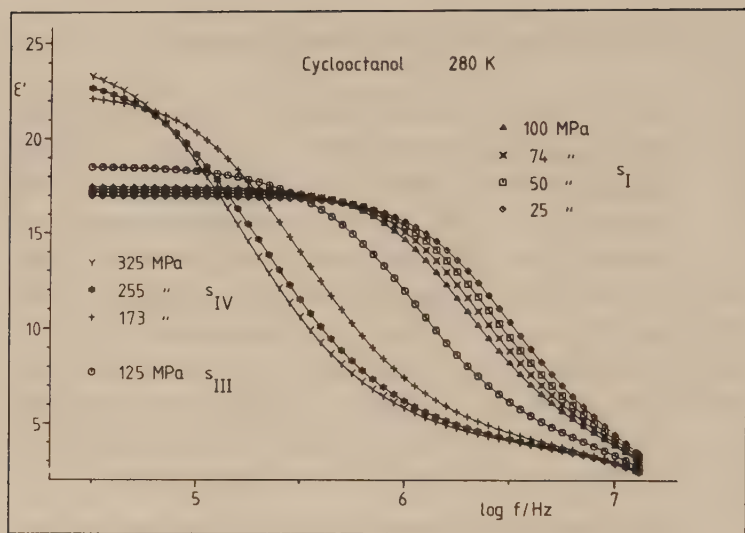


Abb. 8.19 : Die komplexe DZ von Cyclooctanol bei 280 K
für verschiedene Drücke

Drücken zur s_I -Phase. Zwischen den Isobaren bei 100 MPa und 125 MPa tritt eine größere Verschiebung des DZ-Abfalls des Realteils bzw. der Verlustkurvenmaxima zu niedrigeren Frequenzen und Zunahme des Absolutwertes der Absorption auf als bei entsprechender Druckvariation innerhalb der s_I -Phase. Auch die Phasenumwandlung $s_{III} \rightarrow s_{IV}$ ist aufgrund dieser Diskontinuität detektierbar. Zwischen 125 MPa und 173 MPa sind der Sprung in ϵ_r und die Frequenzverschiebungen beträchtlich größer als bei systematischer Druckerhöhung innerhalb des Existenzbereichs der s_{IV} -Phase.

Die Reorientierungsphasen des Cyclooctanols weisen demzufolge drei Relaxationszeitskalen mit verschiedenen Temperatur- und Druckabhängigkeiten auf. Hieraus resultieren, analog dem Cycloheptanol, unterschiedliche Aktivierungsgrößen für diese Vorgänge.

In den Abbildungen 8.20 - 8.24 sind die Frequenzabhängigkeit des Realteils und die Verlustkurven der Isothermen 283 - 303 K für die Phasen s_I und s_{III} zusammengestellt. Die Druckdifferenz zwischen den Isobaren beträgt meistens 50 MPa. Leider reichte, speziell bei den höheren Temperaturen, der zur Verfügung stehende Frequenzbereich nicht aus, um den Abfall von ϵ' auf ϵ_∞ vollständig aufzunehmen; jedoch wurden die Verlustkurvenmaxima in allen Fällen noch erfaßt. Bei 298 und 303 K konnten wie auch schon beim Cycloheptanol, zusätzlich die Reorientierungsvorgänge in der Flüssigkeit vermessen werden. Auf die Darstellung der 273 K - Isotherme wurde wegen des kleinen Existenzbereichs von s_I bei dieser Temperatur verzichtet.

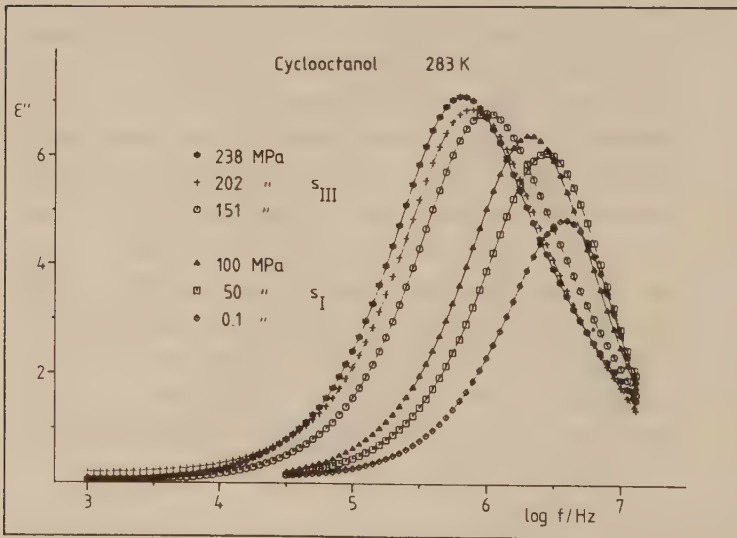
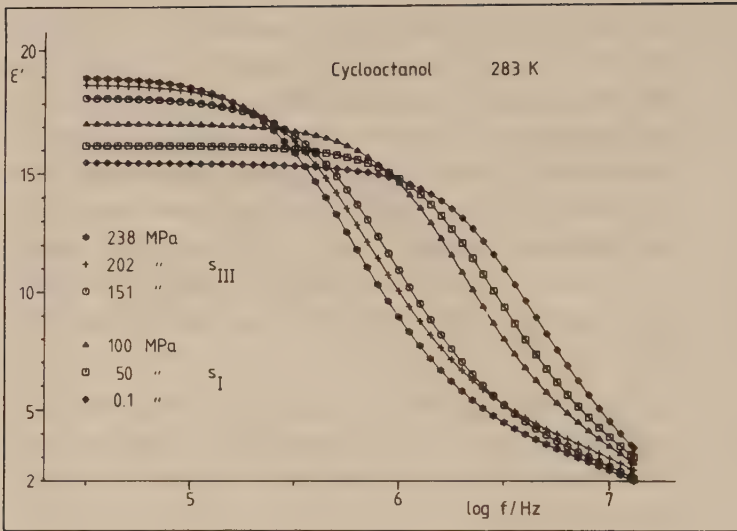


Abb. 8.20 : Die komplexe DZ von Cyclooctanol bei 283 K
für verschiedene Drücke

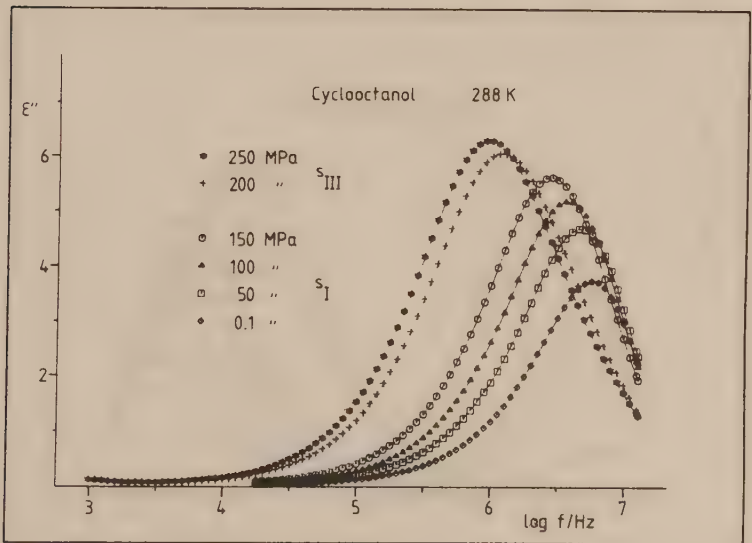
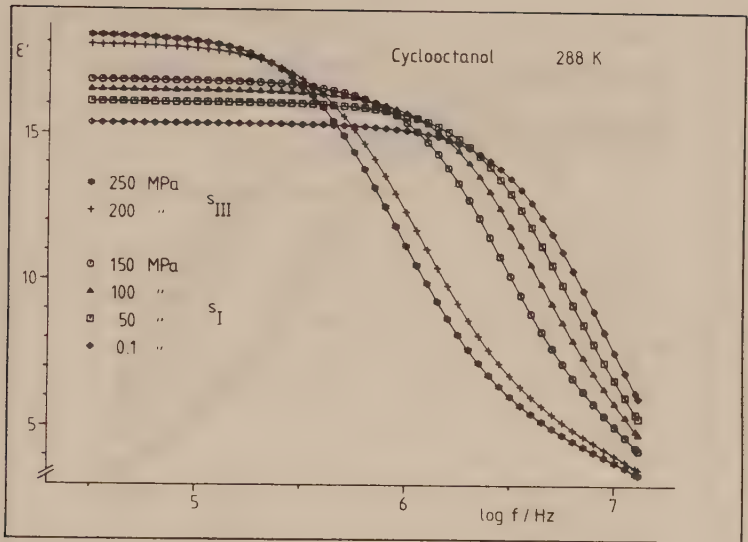


Abb. 8.21 : Die komplexe DZ von Cyclooctanol bei 288 K
für verschiedene Drücke

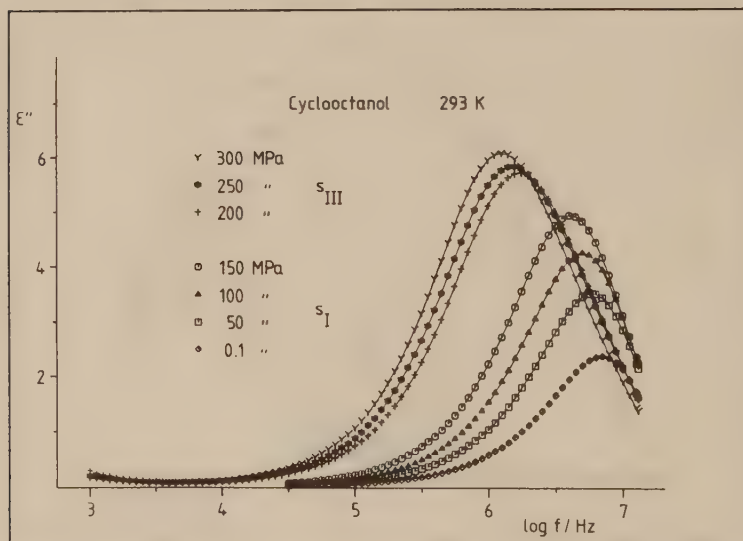
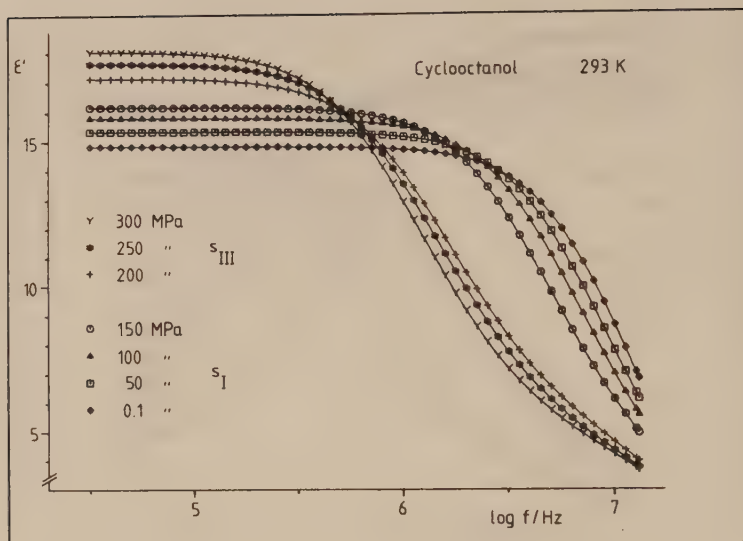


Abb. 8.22 : Die komplexe DZ von Cyclooctanol bei 293 K
für verschiedene Drücke

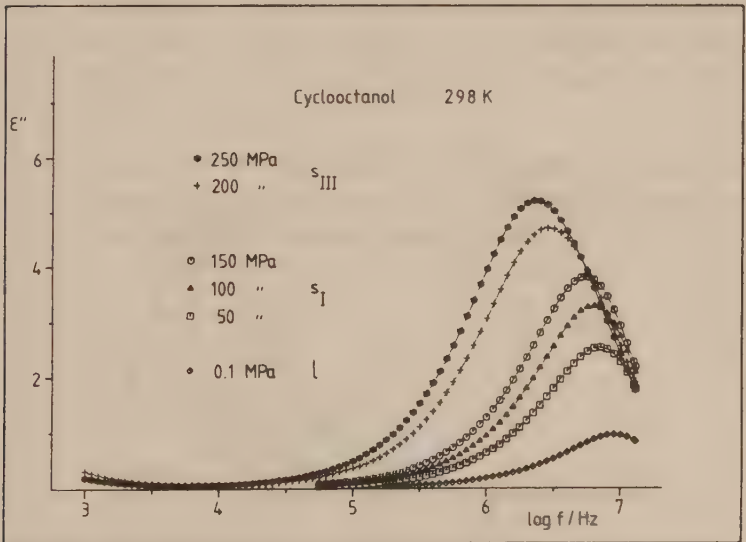
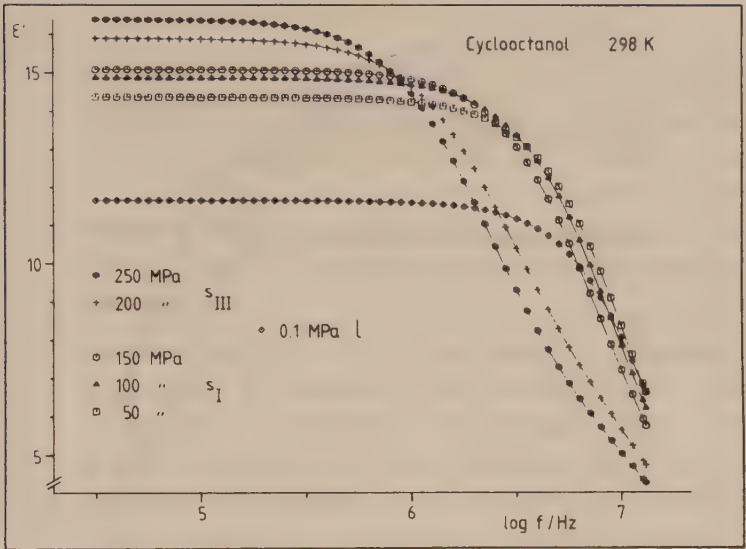


Abb. 8.23 : Die komplexe DZ von Cyclooctanol bei 298 K
für verschiedene Drücke

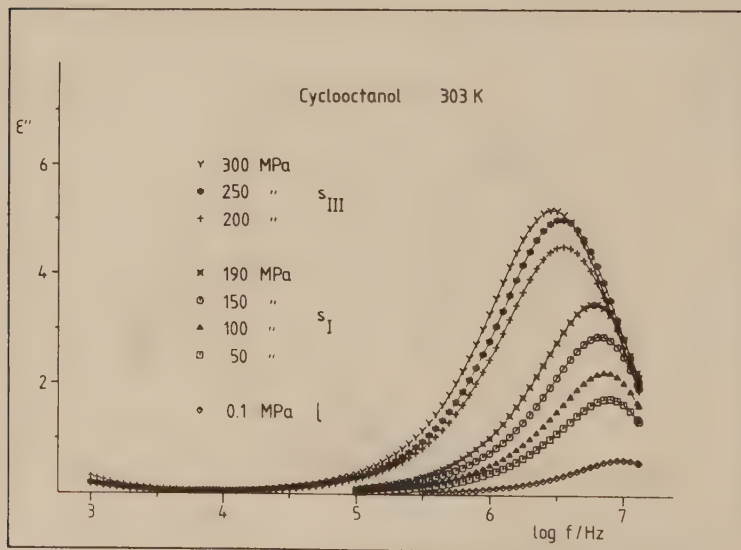
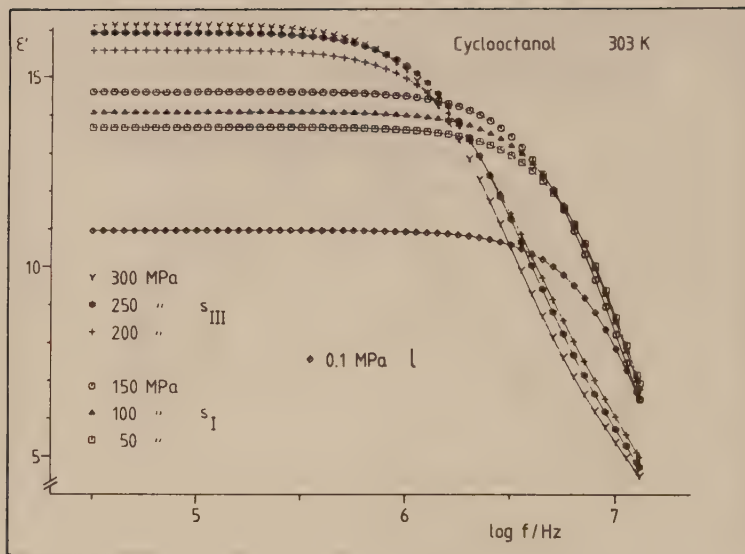


Abb. 8.24 : Die komplexe DZ von Cyclooctanol bei 303 K
für verschiedene Drücke

Den Temperatureinfluß bei konstantem Druck auf Real- und Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätszahl von Cyclooctanol zeigen die Abbildungen 8.25 und 8.26, jeweils getrennt für die s_I - und die s_{III} - Phase. Anhand der Auftragungen ist die Konsistenz der Daten erkennbar, da hier ausschließlich die Meßergebnisse an verschiedenen Kondensatorfüllungen berücksichtigt wurden.

Die Cole-Cole-Plots der einzelnen Phasen für verschiedene Temperaturen und konstante Drücke (Abbildungen 8.27 - 8.29) ähneln denen des Cycloheptanols. Während die statische DZ mit fallender Temperatur größer wird, bleibt ϵ_∞ im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant. Da ϵ_∞ aber deutlich größer als $1.05n_D^2$ ist, sollte bei höheren Frequenzen ein weiteres Dispersionsgebiet auftreten. Für alle drei Phasen wird eine signifikante Abweichung vom einfachen Debye-Verhalten gefunden. Im Kapitel 11 wird diskutiert werden, inwieweit die Daten durch die verschiedenen Modelle zur dielektrischen Relaxation beschrieben werden.

Abschließend soll noch angemerkt werden, daß die normal-kristalline Tieftemperaturphase s_{II} im untersuchten Frequenzbereich keinen dielektrischen Verlust erleidet.

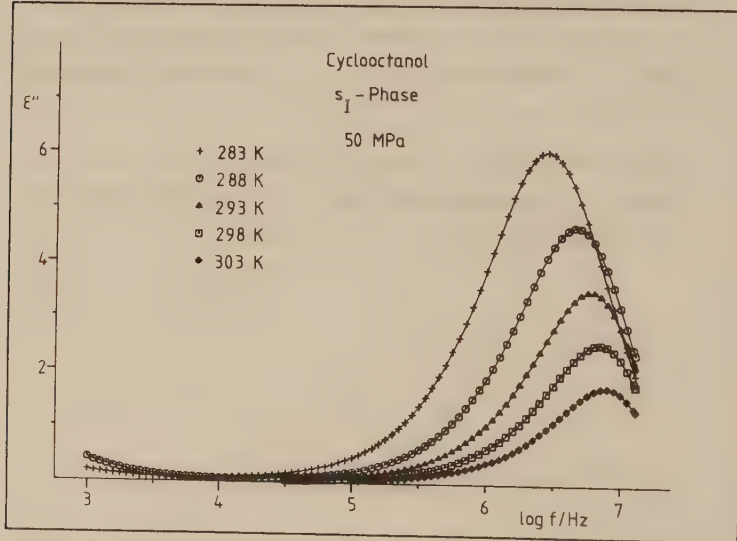
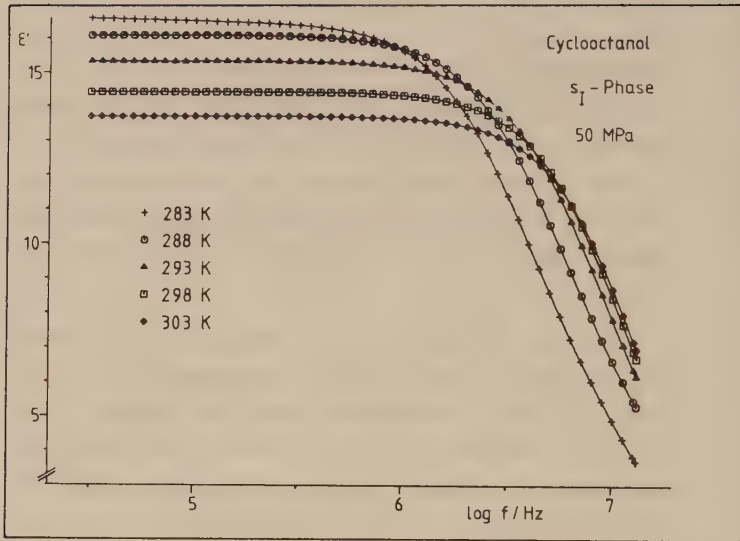


Abb. 8.25 : Die komplexe DZ von Cyclooctanol (s_I) bei 50 MPa für verschiedene Temperaturen

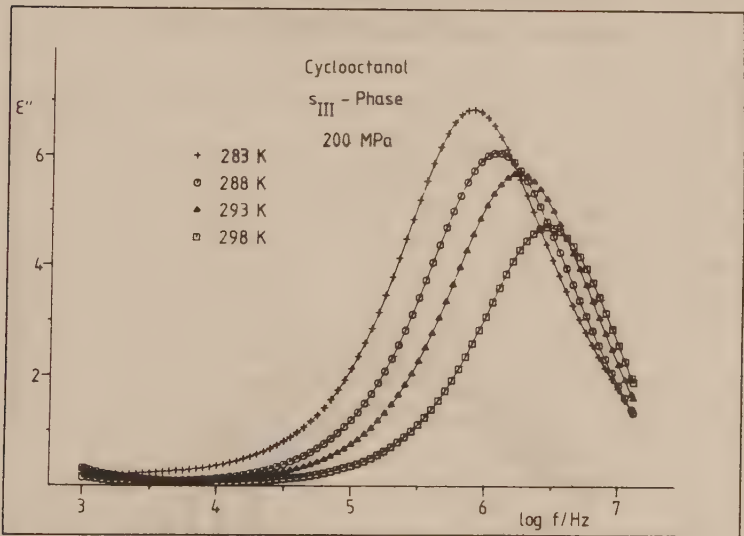
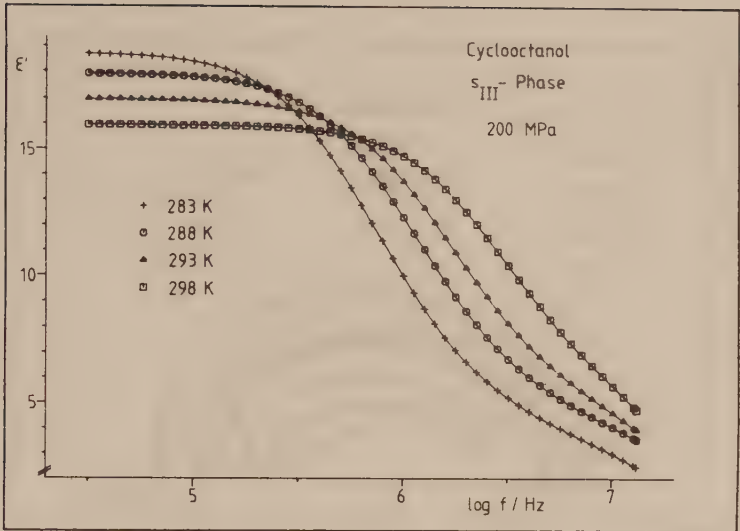


Abb. 8.26 : Die komplexe DZ von Cyclooctanol (s_{III}) bei 200 MPa für verschiedene Temperaturen

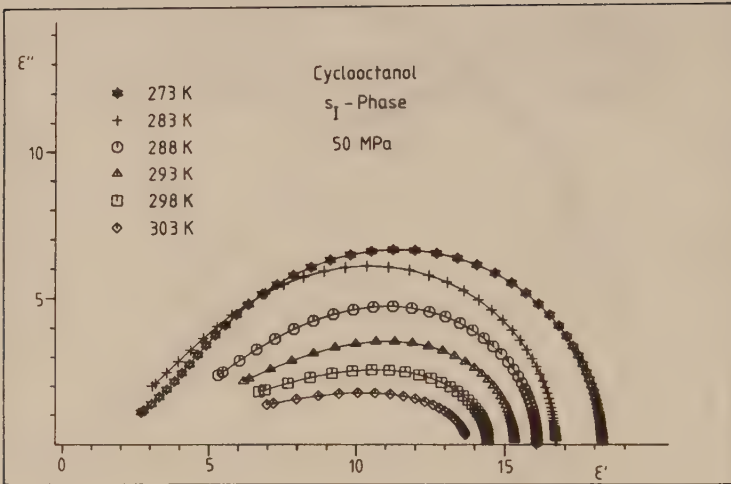


Abb. 8.27 : Cole-Cole-Plots von Cyclooctanol (s_I) bei 50 MPa für verschiedene Temperaturen

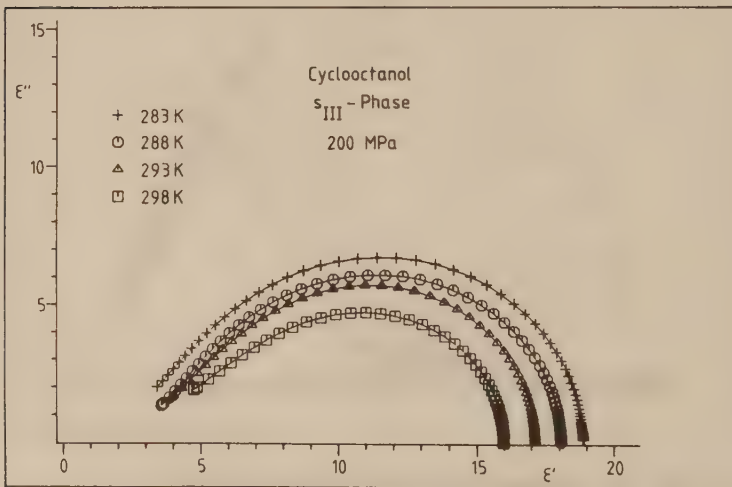


Abb. 8.28 : Cole-Cole-Plots von Cyclooctanol (s_{III}) bei 200 MPa für verschiedene Temperaturen

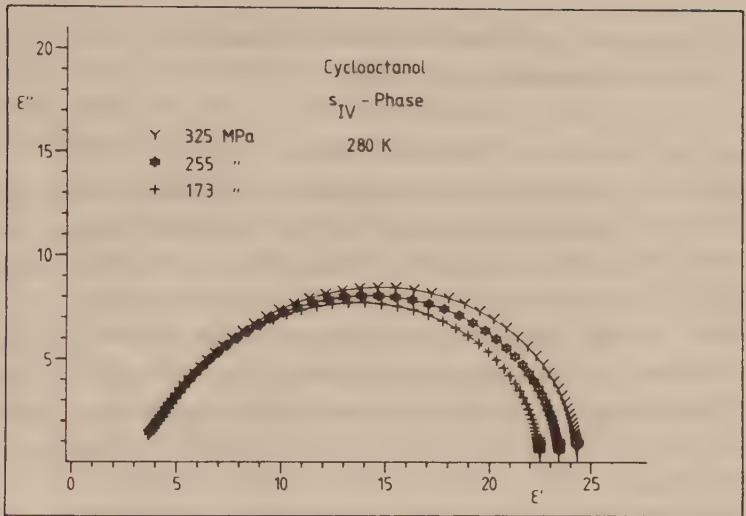


Abb. 8.29 : Cole-Cole-Plots von Cyclooctanol (s_{IV}) bei
280 K für verschiedene Drücke

8.3. Mischungen von Cycloheptanol und Cyclooctanol mit unpolaren Lösungsmitteln

Aus den dielektrischen Relaxationsmessungen an den flüssigen Phasen aliphatischer Alkohole (Propanol bis Dodecanol) bei Normaldruck im Temperaturbereich 293–333 K von GARG und SMYTH ^[34] ist bereits seit über zwanzig Jahren die Existenz der drei Absorptionsgebiete der Alkohole bekannt. Die bei relativ niedrigen Frequenzen auftretende Relaxation wird der Umlagerung von Wasserstoffbrückenbindungen zugeschrieben. Bei höheren Frequenzen wird aufgrund der Gesamttotation des monomeren Alkohols ein weiteres Absorptionsgebiet beobachtet. Eigenbewegungen der Hydroxylgruppe wie zum Beispiel die Rotation um ihre C—O-Bindung sollen bei sehr hohen Frequenzen einen weiteren dielektrischen Verlust bewirken. Untersuchungen von JOHARI und DANNHAUSER ^[35] an flüssigen isomeren Octanolen im Temperaturbereich von 200–270 K und Drücken bis zu 400 MPa bestätigten die Existenz der drei Absorptionsgebiete.

Für festes Cyclopentanol fand WÜRFLINGER ^[11] gegenüber dem Cyclohexanon ^[12] um den Faktor 1000 größere Relaxationszeiten und nahm demzufolge für beide Substanzen unterschiedliche Relaxationsvorgänge an, die er im Falle des Cyclopentanol auf die Existenz der Wasserstoffbrücken zurückführte.

Um festzustellen, ob die hier erfaßte dielektrische Absorption von Cycloheptanol und Cyclooctanol tatsächlich den Umlagerungen im Assoziatgebiet zuzuordnen ist, oder aber möglicherweise zum Teil auf Konformationsänderungen beruht (solche intramolekularen Vorgänge sollten weitgehend unabhängig von der H-Brückenvernetzung und der Konzentration sein), wurden Mischungen mit unpolaren Lösungsmitteln vermessen. Größtenteils wurde hierzu

der Kondensator III eingesetzt. Da die Untersuchungen die Messungen an den reinen Substanzen nur ergänzen sollten, wurde nur ein kleiner Teil des zur Verfügung stehenden Druckbereiches ausgenutzt.

Die Lösungsmittel Hexan, Benzol und 2,3-Dimethylbutan wurden bei den jeweiligen Bedingungen, bei welchen auch die Mischungen vermessen wurden, zunächst getestet. Ein Eigenverlust war nicht beobachtbar. Stellvertretend für alle ist hier nur ϵ'' im Frequenzbereich von 1 kHz bis 10 MHz für Hexan bei 243 K und Normaldruck graphisch dargestellt (Abb. 8.30). Damit sind die gemessenen Absorptionen ausschließlich den polaren Cycloalkoholen zuzuordnen.

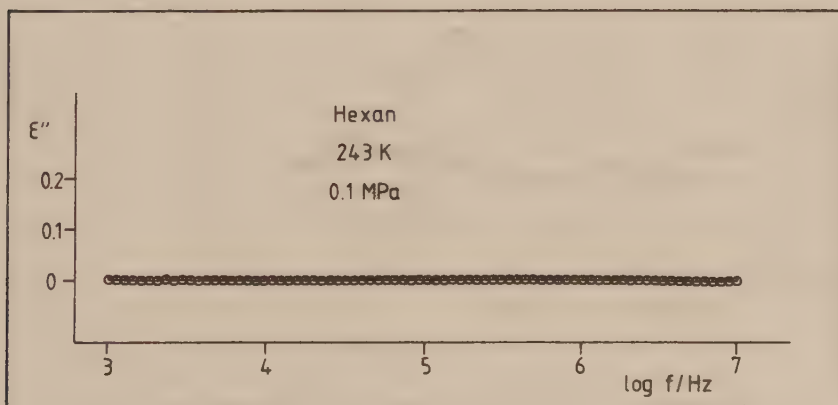


Abb. 8.30 : ϵ'' -Frequenzabhängigkeit von Hexan

Die Abbildungen 8.31 - 8.33 zeigen Verlustkurven für Cycloheptanol- und Cyclooctanol-Hexan-Mischungen mit verschiedenen Molenbrüchen bei gleichen äußeren Bedingungen. Demzufolge werden mit steigendem Gehalt an unpolarem Lösungsmittel die Verlustkurvenmaxima zu höheren Frequenzen verschoben, der Absolutwert von $\epsilon''_{\max}$ sinkt.

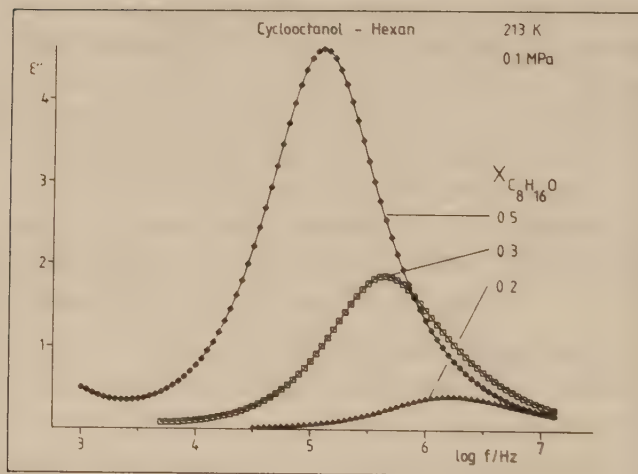
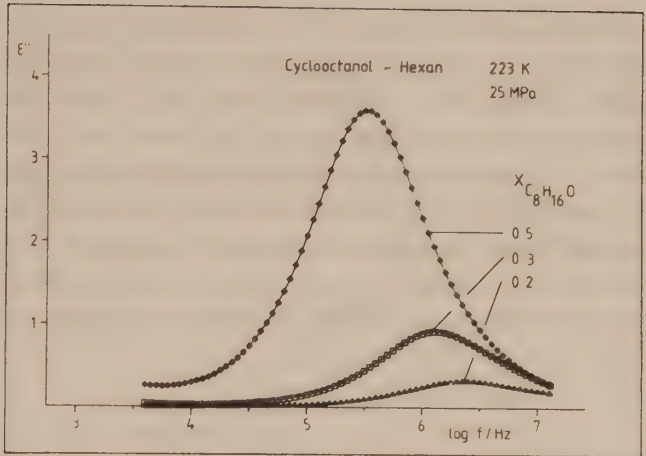
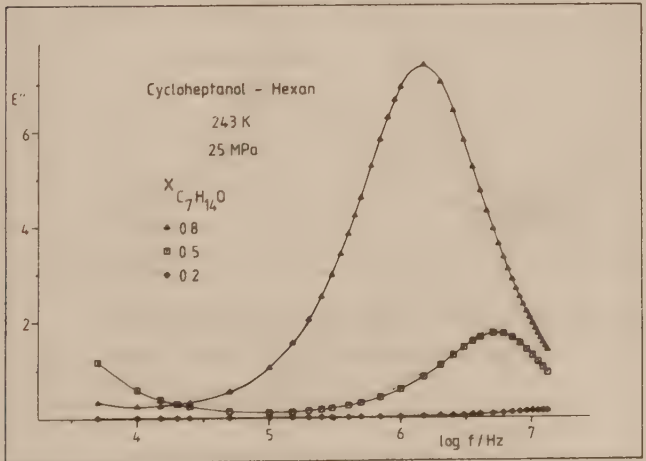


Abb. 8.31 : Verlustkurven von Cyclooctanol-Hexan-Mischungen
bei 213 K und 0.1 MPa



**Abb. 8.32 : Verlustkurven von Cyclooctanol-Hexan-Mischungen
bei 223 K und 25 MPa**



**Abb. 8.33 : Verlustkurven von Cycloheptanol-Hexan-Mischungen
bei 243 K und 25 MPa**

Zur Normierung wurden die durch die jeweiligen molaren Konzentrationen der Cycloalkohole dividierten ϵ'' -Werte gegen den Logarithmus von $(f/f_{\max})$ aufgetragen (Abb. 8.34 - 8.36). Mit zunehmender Verdünnung zeigt sich die Abnahme der Absorption auch noch in diesen Darstellungen. Darüberhinaus wird innerhalb der jeweiligen Mischungsreihen ein gegenüber der Verdünnung überproportionaler Rückgang der Absorption festgestellt. Beispielsweise ist in Abbildung 8.34 der Abfall von $\epsilon''_{\max}$ zwischen den Molenbrüchen 0.2 und 0.3 wesentlich größer als zwischen 0.3 und 0.5.

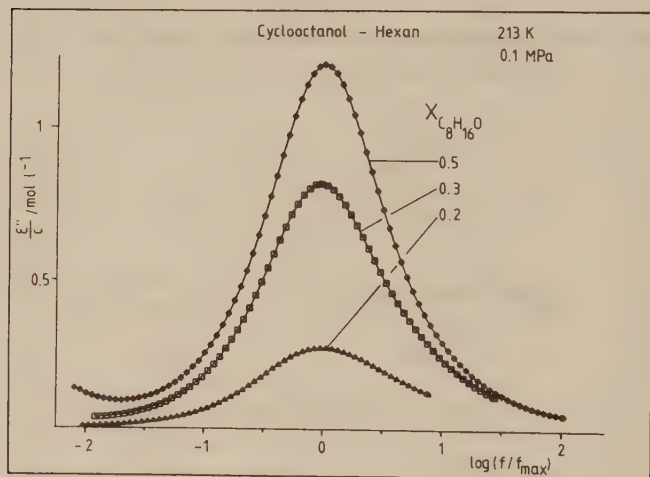


Abb. 8.34 : Normierte Verlustkurven von Cyclooctanol-Hexan-Mischungen bei 213 K und 0.1 MPa

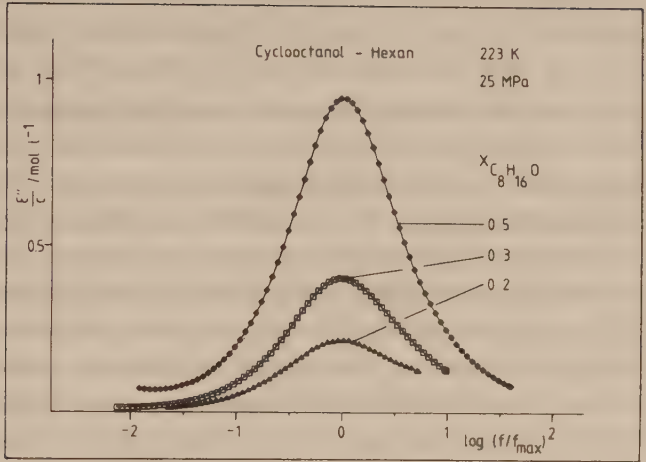


Abb. 8.35 : Normierte Verlustkurven von Cyclooctanol-Hexan-Mischungen bei 223 K und 25 MPa

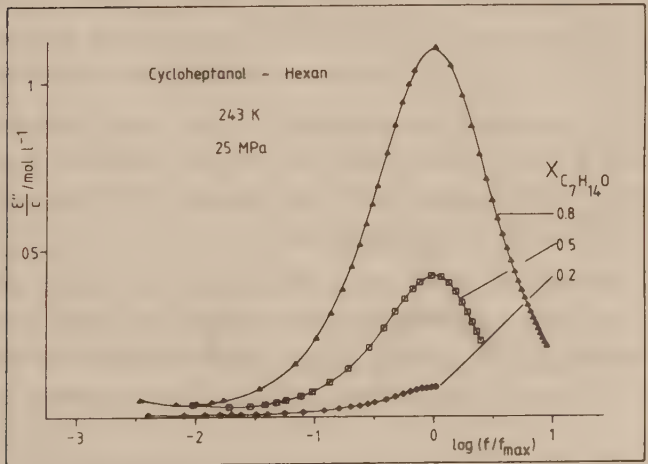


Abb. 8.36 : Normierte Verlustkurven von Cycloheptanol-Hexan-Mischungen bei 243 K und 25 MPa

Aus diesem Sachverhalt und der Tatsache, daß für Cycloalkoholmolenbrüche $x < 0.1$ im Rahmen der Meßempfindlichkeit keine Absorption mehr beobachtet wird, läßt sich folgern, daß die niederfrequenten Relaxationsprozesse vermutlich größtenteils durch Aufbrechen und erneute Ausbildung von Wasserstoffbrücken entstehen. Erst bei niedrigen Konzentrationen wird das H-Brücken-Netzwerk durch das Lösungsmittel endgültig gestört, der Relaxationsvorgang tritt nicht mehr auf. Ähnliches Verhalten wurde für verschiedene Alkohole von mehreren Autoren [36,37,38] gefunden. Für die bisher vorgestellten Meßreihen, welche sich ausschließlich auf flüssige Phasen beziehen, werden annähernd symmetrische Cole-Cole-Plots erhalten werden (s. Abb. 8.37). JOHARI und DANNHAUSER [39] nehmen für die niederfrequente Absorption in einigen flüssigen isomeren Octanolen ebenfalls einen einfachen Debye-Mechanismus an.

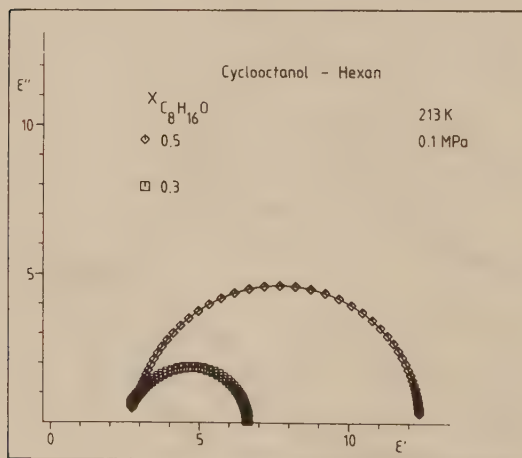


Abb. 8.37 : Cole-Cole-Plot für zwei Cyclooctanol-Hexan-Mischungen bei 213 K und Normaldruck

In den reinen plastischen Phasen der Cycloalkohole hingegen dürfte ein wesentlich komplizierteres Verhalten vorliegen, wie ja schon aus den Cole-Cole-Plots zu ersehen war.

Abschließend zeigt die Abbildung 8.38 den Einfluß des verwendeten Lösungsmittels und des Aggregatzustandes der Mischung auf die Verlustkurven. 2,3-Dimethylbutan- und Benzol-Cycloheptanol-Mischungen (Molenbruch jeweils 0.5) wurden bei Normaldruck für verschiedene Temperaturen vermessen. Bei 263 K ist die Absorption im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch. Bei 243 K, die Benzol-Mischung war bereits fest (detektierbar an der Zunahme der statischen Dielektrizitätszahl), wird eine deutliche Verschiebung dieser Verlustkurve und die Zunahme des Absolutwertes von ϵ''_{max} gegenüber der flüssigen 2,3-Dimethylbutanmischung festgestellt. Niedrigere Temperaturen verstärken diesen Effekt. Dies dürfte auf die im festen Zustand eingeschränkten Reorientierungsmöglichkeiten zurückzuführen sein. Beim weitergehenden Studium der dielektrischen Absorption in festen Mischungen müßte natürlich der Vermeidung von Inhomogenitäten innerhalb der Proben durch eine eventuelle Entmischung beim Erstarren besondere Beachtung geschenkt werden.

Mittlerweile wurde mit der systematischen Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses auf die dielektrische Absorption des Cyclopentanolis in flüssigen Mischungen begonnen [39], welche das im Rahmen dieser Arbeit gefundene Verhalten bestätigen.

Eine weitere interessante, hier jedoch nicht eingesetzte Methode stellt die Polymermatrixtechnik dar. Sie ermöglicht, durch Einbringen der Substanz in eine Matrix, die Unterdrückung der Gesamtrotationen der polaren Moleküle und hierdurch die

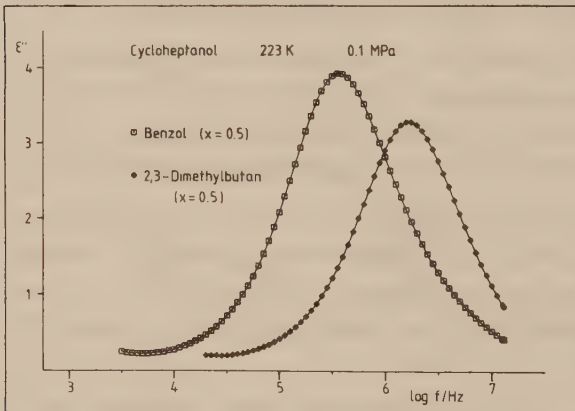
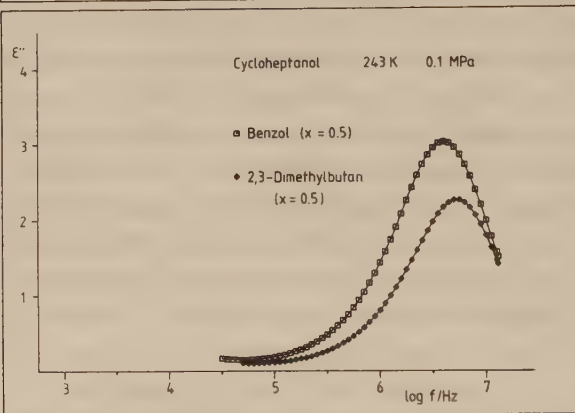
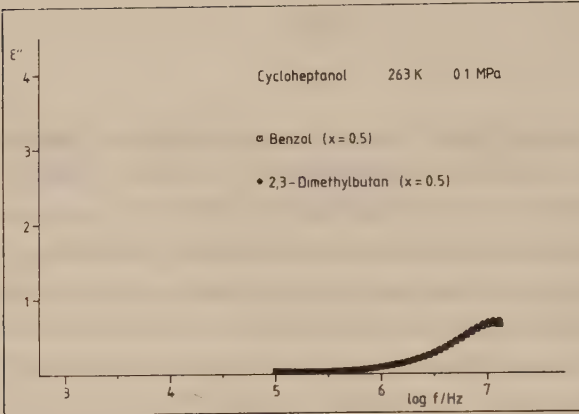


Abb. 8.38 : Abhängigkeit der Verlustkurven vom verwendeten Lösungsmittel

dielektrische Erfassung der langsameren Konformationsänderungen. Entsprechende Experimente, allerdings nur bei Normaldruck, sind schon in der Literatur beschrieben (DAVIES und SWAIN [42]).

Auf die Aufnahme des Realteils der komplexen DZ wurde hier verzichtet, da die von HESTON et al. [40] und HIGASI [41] beschriebenen linearen Zusammenhänge zwischen der statischen Dielektrizitätszahl bzw. ϵ' und der Konzentration nur für sehr kleine Konzentrationen der polaren Komponente gelten.

9. Auswertung

9.1. Relaxationszeiten

Den Frequenzlagen der Verlustkurvenmaxima wird üblicherweise eine Relaxationszeit gemäß Gleichung (9.1) zugeordnet.

$$\tau = \frac{1}{\omega_{\max}} = \frac{1}{2\pi f_{\max}} \quad (9.1)$$

Neben der graphischen Bestimmung konnten die Relaxationszeiten wesentlich genauer durch Anpassung der Jonschergleichung (2.53) an die Verlustkurven und Einsetzen der Parameter in die Ableitung dieser Gleichung nach ω (Gl. 2.54) erhalten werden.

9.1.1. Relaxationszeiten von Cycloheptanol

In Abbildung 9.1 sind die Relaxationszeiten von Cycloheptanol logarithmisch gegen den Druck aufgetragen. Für die einzelnen Isothermen liegen die Punkte der jeweiligen Phasen auf einer Geraden, aus deren Steigung das Aktivierungsvolumen zugänglich ist (s. Kap.9.2.). An den Phasenumwandlungspunkten s_{II}/s_I tritt jeweils, wie bereits bei der Diskussion der komplexen Dielektrizitätszahl angemerkt wurde, ein deutlicher Sprung in den Relaxationszeiten auf. Die Stufen und Steigungen werden mit fallender Temperatur größer. Tabelle 9.1 enthält die aus den Messungen, zum Teil auch an unterkühlten bzw. überdrückten Phasen, interpolierten Relaxationszeiten. Waagerechte Striche trennen verschiedene Phasen. Der Vergleich der Relaxationszeiten benachbarter Temperaturen zeigt, daß die Unterschiede in den Zeiten zwischen 283, 293 und 303 K deutlich geringer

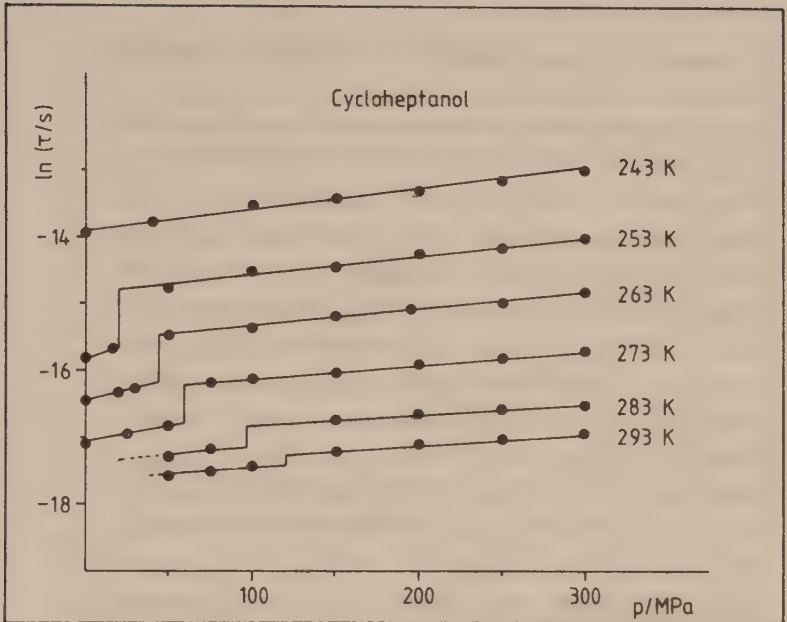


Abb. 9.1 : Druckabhängigkeit der Relaxationszeiten in den plastischen Phasen von Cycloheptanol

sind als die zwischen den übrigen benachbarten Temperaturen. Da die Absorption bei hohen Temperaturen zu sehr hohen Frequenzen verschoben ist, wirken sich die bei der Aufstellung der Ersatzschaltbilder getroffenen Näherungen stärker aus, so daß diese Relaxationszeiten hier mit einem größeren Fehler behaftet sind. Trotzdem konnte die Relaxation in der Flüssigkeit vermessen werden. Aufgrund der vorangegangenen Ausführungen wurde jedoch nur der Normaldruckwert bei 283 K für die Flüssigkeit in die Tabelle 9.1 aufgenommen.

Für plastische Kristalle wird häufig nur eine etwas kleinere Relaxationszeit der Flüssigkeit gegenüber der Reorientierungs-

Tabelle 9.1 : Relaxationszeiten für Cycloheptanol in 10^{-8} s

p/MPa	0.1	50	100	150	200	250	300
T/K							
233	243						
243	90.5	106	136	151	169	194	227
248	59.9	S _{II}					
253	13.5	38.9	50.6	54.5	66.7	70.9	77.7
263	7.2	18.9	21.6	26.0	28.4	31.6	37.0
273	3.9	4.9	9.9	10.8	12.5	13.6	15.0
283	1.9	3.1	3.6	5.4	5.9	6.4	6.7
293	1	2.4	2.7	3.5	3.7	4.0	4.2
303		S _I		2.6	3.0	3.2	3.3

phase gefunden ($\Delta=3-15\%$). Eine entsprechende Zusammenstellung findet sich z.B. in Lit.[15], S.396. Der Unterschied ist im Falle des Cycloheptanols deutlich größer (innerhalb der 283 K-Isotherme ca. 60 % bzw. der Normaldruckisobare mehr als 100%). Ähnliches Verhalten fand WÜRFLINGER ^[1] für Cyclopentanol. Er konnte zwar die Relaxation nicht mehr direkt erfassen, schätzte aber für 258 K und Normaldruck aus dem Abfall des Realteils und dem Anstieg der Verlustkurve bei 8 MHz $\varepsilon''_{\max}$ zu 16 MHz, entsprechend $\tau=10^{-8}$ s, ab. τ in der s_I-Phase bei 258 K und 10 MPa bestimmte er zu $3.5 \cdot 10^{-8}$ s.

9.1.2. Relaxationszeiten von Cyclooctanol

Eine der Abbildung 9.1 entsprechende Darstellung für Cyclooctanol zeigt Abbildung 9.2. Auch hier liegen die Punkte der einzelnen Isothermen und jeweiligen Phasen im Rahmen der Meßgenauigkeit auf einer Geraden. Bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Größe des Relaxationszeiteinsatzes an der $s_I \rightarrow s_{III}$ -Umwandlung wird kein einheitlicher Trend beobachtet. Außerdem streuen die Daten für s_{III} und s_{IV} wesentlich stärker, was auf die schon erwähnte schlechtere Reproduzierbarkeit der Messungen an diesen Phasen zurückzuführen sein dürfte. Für s_{III} wurde bei 280 K nur ein Wert aufgrund des kleinen Existenzbereiches der Phase bei dieser Temperatur eingezeichnet. Der Relaxationszeitenunterschied zwischen s_{III} und s_{IV} entspricht in etwa dem zwischen s_I und s_{III} . Ferner ist aus dem Diagramm eine größere Druckabhängigkeit für die s_I -Phase ersichtlich. Bei 298 und 303 K konnte wiederum die Relaxation der Flüssigkeit vermessen werden; das Erstarren der Substanz ist mit einer deutlichen Zunahme der Relaxationszeit verbunden. Interpolierte Werte sind in Tabelle 9.2 zusammengestellt; waagerechte Striche trennen die einzelnen Phasen. Teilweise sind überdrückte Phasen berücksichtigt, z.B. gehören die Zeiten bei 273 K / 100 MPa und der zweite Wert bei 288 K / 150 MPa zur überdrückten s_I -Phase. Die Relaxationszeiten bei 293 und 303 K beziehen sich auf die Flüssigkeit bei Normaldruck, die zweite zusätzlich bei 303 K angegebene Zeit ausnahmsweise auf 25 MPa. Obwohl mit einem erheblichen Fehler behaftet, fügen sie sich gut ins Bild der homologen Reihe der Cycloalkohole. Extrapoliert man anhand der Daten auf 283 K und Normaldruck, würde sich eine Relaxationszeit von ca. $2.3 \cdot 10^{-8}$ s für die unterkühlte Flüssigkeit ergeben, die signifikant größer ist als die des Cycloheptanols

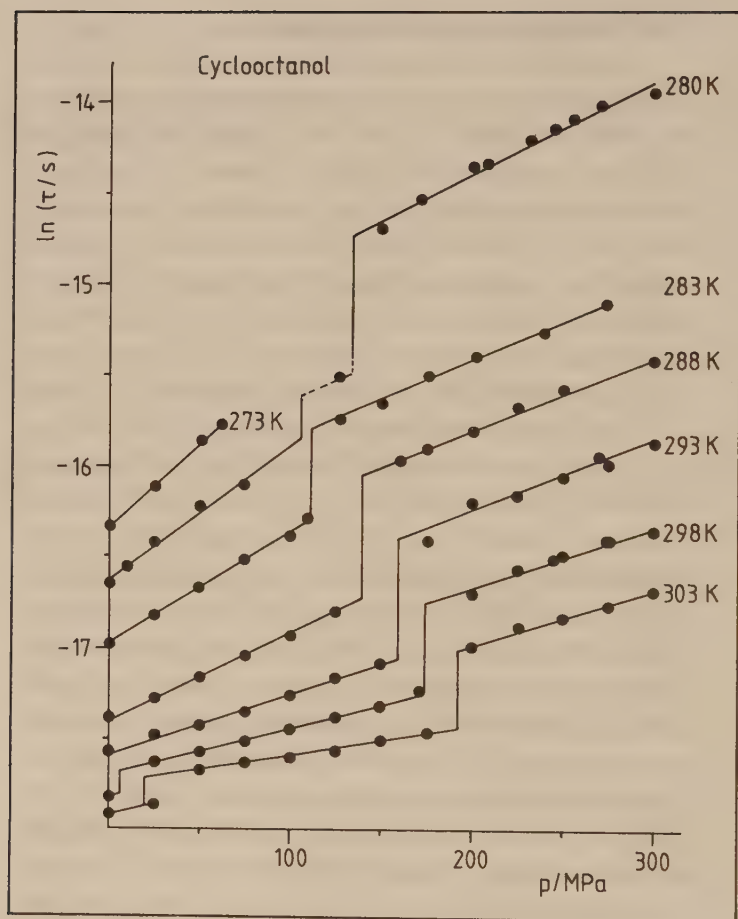


Abb. 9.2 : Druckabhängigkeit der Relaxationszeiten in den plastischen Phasen von Cyclooctanol

bei gleichen Bedingungen. Direkt gemessene Vergleichswerte existieren nicht, da flüssiges Cyclooctanol an der verwendeten Apparatur nicht so weit unterkühlt werden konnte. Der Vergleich der Relaxationszeiten benachbarter Isothermen in Tabelle 9.2 zeigt wiederum den deutlich geringeren Unterschied bei hohen Temperaturen, speziell für die s_I -Phase, welcher im vorangegangenen Abschnitt begründet wurde.

Tabelle 9.2 : Relaxationszeiten für Cyclooctanol in 10^{-6} s

p/MPa	0.1	50	100	125	150	200	250	300			
T/K											
273									8.7	13.7	21.4
280				5.3	7.5	10.6	18	43	56	SIV 72	93
283				4.3	5.8	7.9	15.2 20.4 24.6				
288				3.1	3.9	4.9	10.9 13.5 16.9 21.3				
	SI			5.8		SIII					
293	2.2	2.6	3.1	3.8		9.2	10.3	13.1			
298	1.79	2.3	2.6	3.0		5.6	6.9	7.8			
303	1.65	2.1	2.3	2.5		4.1	4.8	5.6			
	1.72*										

*p = 25 MPa

Im Übrigen zeigt der Vergleich der Relaxationszeiten der ODIC-Phasen von Cyclopentanol bis Cyclooctanol für die bei identischen Bedingungen vorliegenden - aufgrund der völlig unterschiedlichen Phasendiagramme jedoch sehr wenigen - Daten innerhalb der Reihe eine deutliche Zunahme der Relaxationszeiten mit steigendem Molekulargewicht. Dies war zu erwarten. Eine Zusammenstellung der Daten ist in Tabelle 9.3 gegeben.

Tabelle 9.3 : Relaxationszeiten der Cycloalkohole

in 10^{-9} s

T p	Cyclo- pentanol Lit. [1]	Cyclo- hexanol Lit. [6]	Cyclo- heptanol [*]	Cyclo- octanol [*]
243 K 100 MPa	19 "	-	136 "	-
243 K 200 MPa	24.5"	-	169 "	-
253 K 200 MPa	11"	-	66.7"	-
263 K 50 MPa	2.7'	6.84'	18.9"	-
263 K 100 MPa	24.5"	8.30'	21.6"	-
273 K 0.1 MPa	-	2.45'	3.9'	8.7'
273 K 50 MPa	-	2.99'	4.9'	13.7'
273 K 100 MPa	-	3.66'	9.9'	21.4'
283 K 100 MPa	-	2.25'	3.6'	7.9'
283K 200 MPa	-	2.64'	5.9'	20.4'''
293 K 200 MPa	-	1.78'	2.7'	9.2'''
293 K 300 MPa	-	2.29'	4.2"	13.1'''

[*] diese Arbeit

' = s_I -Phase " = s_{II} -Phase ''' = s_{III} -Phase

9.2. Aktivierungsgrößen

Anhand der ermittelten Relaxationszeiten ist die Bestimmung der Aktivierungsgrößen möglich. Hierfür existieren verschiedene Ansätze (z.B. Lit.[15], S. 68ff; [104]); im Rahmen dieser Arbeit wurden die von Arrhenius und Eyring benutzt.

$$\text{Arrhenius:} \quad \tau = \frac{1}{A} \exp \left(\frac{\Delta H_A^\ddagger}{RT} \right) \quad (9.2)$$

$$\text{Eyring} \quad : \quad \tau = \frac{h}{kT} \exp \left(\frac{\Delta G_f^\ddagger}{RT} \right) \quad (9.3)$$

$$\text{mit} \quad \Delta G_f^\ddagger = \Delta H_f^\ddagger - T \Delta S_f^\ddagger \quad (9.4)$$

Hieraus sind die isobaren Aktivierungsenthalpien erhältlich:

$$\Delta H_A^\ddagger = R \left(\frac{\partial \ln \tau}{\partial 1/T} \right)_p \quad (9.5)$$

$$\Delta H_f^\ddagger = R \left(\frac{\partial \ln(\tau T)}{\partial 1/T} \right)_p \quad (9.6)$$

Der Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen ist gegeben über

$$\Delta H_A^\ddagger = \Delta H_f^\ddagger + RT \quad (9.7)$$

Leitet man den Eyring-Ansatz nach dem Druck ab, so erhält man einen Ausdruck für das Aktivierungsvolumen :

$$\Delta V_f^\ddagger = \left(- \frac{\partial \Delta G_f^\ddagger}{\partial p} \right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln \tau}{\partial p} \right)_T \quad (9.8)$$

In den folgenden beiden Abschnitten werden die Ergebnisse für Cycloheptanol und Cyclooctanol vorgestellt.

9.2.1. Cycloheptanol

Aus den Steigungen der Auftragungen von $\ln \tau$ gegen den Druck sind gemäß Gleichung (9.8) die Aktivierungsvolumina bestimmt worden (s. Abb.9.1). In Tabelle 9.4 sind die Daten zusammengestellt. Demnach nimmt das Aktivierungsvolumen für beide Reorientierungsphasen mit fallender Temperatur kontinuierlich zu, wobei für die s_1 -Phase eine stärkere Temperaturabhängigkeit beobachtet wird. Der aus diesem Trend herausfallende Wert für die s_{II} -Phase bei 263 K ist sicherlich nicht als signifikant anzusehen.

Tabelle 9.4 : Aktivierungsvolumina von Cycloheptanol

T / K	$\Delta V_E^\ddagger$ / cm ³ mol ⁻¹	
	s_1	s_{II}
243		6.0
253		5.6
263		5.7
273	10.4	4.8
283	7.0	3.4
293	5.7	3.0
303	4.0	2.4

Die Zunahme von ΔV^* war zuvor bereits schon von WÜRFLINGER^[4] für die s_{II} -Phase des Cyclopentanol_s gefunden worden ($4.7-7.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ im Temperaturbereich von 253-203 K), während ΔV^* für s_I im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant war ($\approx 5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$). Cyclohexanol, das nur eine plastische Phase ausbildet, zeigt mit fallender Temperatur ebenfalls eine deutliche Zunahme des Aktivierungsvolumens von $3.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei 293 K bis $8.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei 263 K (PINGEL^[6]). Gleiches Verhalten wurde auch von JOHARI und DANNHAUSER^[30] für die flüssigen Phasen isomerer Octanole festgestellt. Hochdruckuntersuchungen anderer Autoren am Cycloheptanol gibt es leider nicht.

Zur Bestimmung der Aktivierungsenthalpien nach dem Arrhenius-Ansatz wurde $\ln \tau$ gegen $1/T$ (Gleichung 9.5) für vier Drücke aufgetragen (Abb.9.3). Die Normaldruck-Isobare zeigt wieder eine Stufe bei der $s_{II} \rightarrow s_I$ -Umwandlung. Auf die zusätzliche graphische Wiedergabe der Auftragung nach Eyring wurde verzichtet. Wegen der schon häufiger erwähnten zunehmenden Unsicherheit der Daten bei höheren Frequenzen sind die Messungen oberhalb 283 K ($f_{\text{max}} > 7 \text{ MHz}$) nicht zur Auswertung herangezogen worden. Die nach beiden Ansätzen berechneten Werte sind in Tabelle 9.5 mit den erheblich höheren Vergleichswerten von SHABLAKEH et al.^[30] zusammengefaßt. Für die s_I -Phase können hier nur die Normaldruckwerte der Aktivierungsenthalpien, basierend auf einer größeren Zahl von Messungen, zum Teil auch an der unterkühlten Phase, angegeben werden. Bei höheren Drücken liegen aufgrund des kleinen Existenzbereiches (vgl. Phasendiagramm Abb.8.1) zu wenig Daten vor, um eine gesicherte Aussage über ΔH^* zu ermöglichen. Für die s_{II} -Phase nimmt die Aktivierungsenthalpie mit steigendem Druck zu (bei

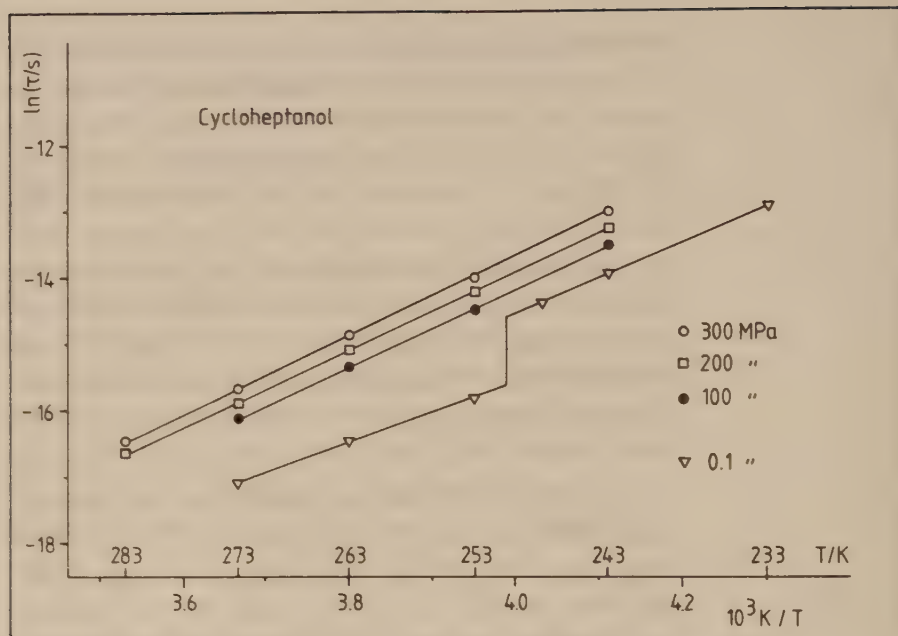


Abb. 9.3 : Temperaturabhängigkeit der dielektrischen
Relaxation in festem Cycloheptanol

einem Fehler von $\pm 5\%$ ist der herausfallende Wert bei 100 MPa sicherlich nicht als signifikant anzusehen). Da die Aktivierungsvolumina temperaturabhängig sind, war für die Aktivierungsenthalpien auch eine Druckabhängigkeit gemäß

$$\left(\frac{\partial \Delta H_i^\ddagger}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial (\Delta V_i^\ddagger / T)}{\partial (1/T)} \right)_p \quad (9.9)$$

zu erwarten (WHALLEY [45]).

Tabelle 9.5 : Aktivierungsenthalpien von Cycloheptanol

p/MPa	$\Delta H_A^\ddagger / \text{kJ mol}^{-1}$				$\Delta H_E^\ddagger / \text{kJ mol}^{-1}$	
	s _I		s _{II}		s _I	s _{II}
0.1	35.6	40*	45.1	57.9*	33.5	43.1
50			45.9			43.8
100			48.1			46.0
150			47.4			45.2
200			48.0			45.8
250			48.5			46.3
300			49.7			47.5

* SHABLAKEH et al. (30)

9.2.2. Cyclooctanol

Die gemäß Gleichung (9.8) aus der Abbildung 9.2 bestimmten Aktivierungsvolumina der drei Reorientierungsphasen sind in Tabelle 9.6 zusammengestellt. s_I und s_{III} zeigen auch hier wieder mit steigender Temperatur abnehmende Aktivierungsvolumina. Für s_{IV} kann nur der Wert bei 280 K aufgrund des sehr kleinen Existenzbereiches dieser Phase angegeben werden, welcher mit 11.9 cm³ mol⁻¹ den Werten der s_{III}-Phase näherkommt als denen der s_I-Phase. Ferner ist festzustellen, daß das $\Delta V^\ddagger$ der s_I-Phase eine stärkere Temperaturabhängigkeit aufweist.

Tabelle 9.6 : Aktivierungsvolumina von Cyclooctanol

T / K	$\Delta V_{\ddagger}^{\ddagger} / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$		
	S_I	S_{III}	S_{IV}
273	20.5		
280	16.1		11.9
283	14.3	11.3	
288	10.1	10.7	
293	8.9	8.6	
298	6.6	8.2	
303	4.4	7.8	

Abbildung 9.4 zeigt die logarithmische Auftragung der Relaxationszeiten aus Tabelle 9.2 gegen $1/T$ für sechs verschiedene Drücke. Die Isobaren bis 100 MPa beziehen sich auf die s_I -Phase, die drei weiteren auf s_{III} . Wegen der größeren Unsicherheit der Daten bei hohen Frequenzen wurden für s_I nur die Messungen bis 293 K berücksichtigt ($f_{\text{max}} < 7$ MHz). Auf die entsprechende graphische Darstellung der Eyring-Auftragung wurde verzichtet. Tabelle 9.7 enthält die nach beiden Ansätzen berechneten Aktivierungsenthalpien. Zum Vergleich wurden die wesentlich höheren Normaldruckwerte für die s_I -Phase von SHABLAKEH et al. [30] aufgenommen. Die Autoren beobachteten zusätzlich eine Abhängigkeit der Aktivierungsenthalpie von der thermischen Vorbehandlung der Probe (60 kJ mol^{-1} bestimmten sie aus ihren mit sinkender Temperatur durchgeführten Absorptionsmessungen, 69 kJ mol^{-1} aus den Daten der entsprechenden Aufheizmessungen). Die große Differenz in $\Delta H_{\ddagger}^{\ddagger}$ zwischen ihren und den hier ermittelten Werten scheint in den unterschied-

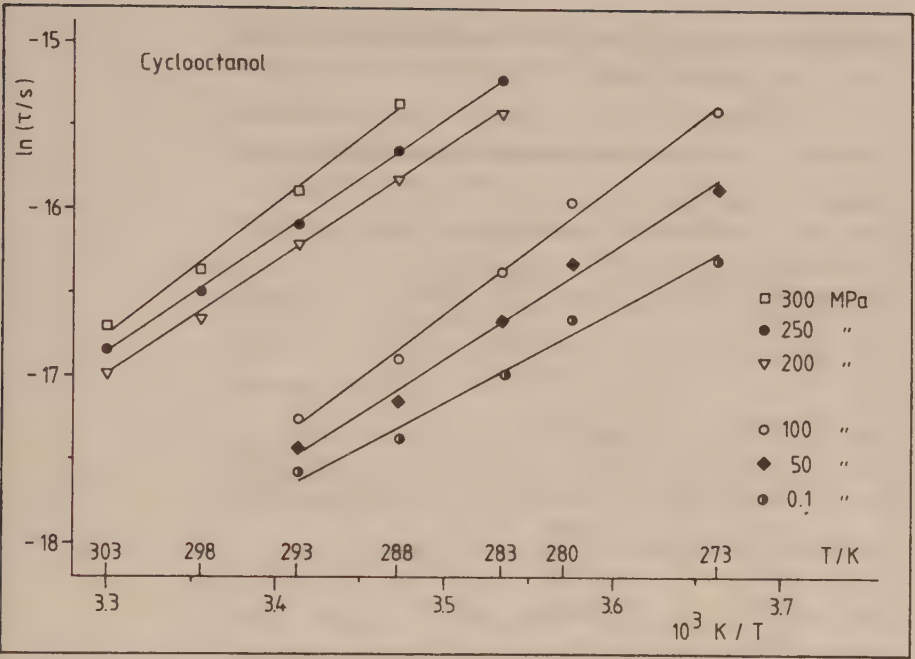


Abb. 9.4 : Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Relaxation in festem Cyclooctanol

lichen Temperaturbereichen begründet zu sein, die jeweils zur Auswertung herangezogen wurden: SHABLAKEH et al. konnten die s_I -Phase bis ca. 150 K unterkühlen; der Arrhenius-Auftragung in ihrer Publikation ist zu entnehmen, daß sie ihre Auswertung offenbar ausschließlich auf die stark unterkühlte s_I -Phase beziehen (163–220 K). Die Diskrepanz zwischen Heiz- und Kühlmessungen führen sie auf die oberhalb 190 K langsam stattfindende Umwandlung in die in diesem Temperaturbereich thermodynamisch stabile s_{II} -Phase zurück. Im Rahmen dieser Arbeit konnte s_I bei Normaldruck nur um maximal 20 K unterkühlt werden, so daß die

Aktivierungsenthalpie hier für den Temperaturbereich 245-293 K bei 0.1 MPa angegeben wird.

Tabelle 9.7 : Aktivierungsenthalpien von Cyclooctanol

p/MPa	$\Delta H^\ddagger / \text{kJ mol}^{-1}$		$\Delta H^\ddagger / \text{kJ mol}^{-1}$	
	S _I	S _{III}	S _I	S _{III}
0.1	44.4	60-69*	43.2	
50	55.2		52.8	
100	64.3		61.9	
200		58.3		55.9
250		59.4		57.0
300		65.7		63.3

* SHABLAKEH et al. [30]

Der Tabelle 9.7 ist zu entnehmen, daß für S_I und S_{III} die erwartete Druckabhängigkeit (vgl. Gl. 9.9) auftritt: steigender Druck bewirkt die Zunahme der Aktivierungsenthalpie.

Es wäre interessant, diese Ergebnisse mit der isochoren Aktivierungsenergie $\Delta U^\ddagger$ zu vergleichen. Die Variation der Temperatur bei konstantem Druck bewirkt eine Änderung der Dichte und damit die Veränderung der molekularen Abstände. Hieraus können Veränderungen der Energieprofile resultieren. Die isochore Aktivierungsenergie ermöglicht die Abtrennung des Dichteinflusses. Sie kann aus $\Delta H^\ddagger$ mit Hilfe von pVT-Daten erhalten werden:

$$\Delta U^\ddagger = R \left(\frac{\partial \ln(\tau T)}{\partial 1/T} \right)_V = \Delta H^\ddagger - \frac{\alpha}{\kappa} T \Delta V^\ddagger \quad (9.10)$$

In Gleichung (9.10) bedeutet α/κ das Verhältnis des thermischen Ausdehnungskoeffizienten zur Kompressibilität.

Leider liegen zur Zeit noch keine pVT-Daten vor, so daß auf die Berechnung von ΔU^* verzichtet werden muß.

Abschließend sind in Tabelle 9.8 die Aktivierungsgrößen der Cycloalkohole einander gegenübergestellt.

Tabelle 9.8 : Aktivierungsgrößen der Cycloalkohole

Substanz	Phase	$\Delta H_A^* / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta V_A^* / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
Cyclopentanol ^[1]	S _I	42	5
	S _{II}	41-47	5-8
Cyclohexanol ^[6]	S _I	43	2-9
Cycloheptanol ^[*]	S _I	35.6	4-10
	S _{II}	45-50	2-6
Cyclooctanol ^[*]	S _I	44-64	4-20
	S _{III}	58-66	8-11
	S _{IV}	-	12

[*] diese Arbeit

Es zeigt sich, daß die Werte in etwa die gleiche Größenordnung aufweisen. Die Aktivierungsenthalpien liegen deutlich höher, als sie normalerweise für plastische Kristalle gefunden werden (vergl. z.B. die Zusammenstellung bei BODEN ^[46]), sind aber vergleichbar mit denen anderer Alkohole. JOHARI und DANNHAUSER ^[35] teilen für isomere Octanole je nach Substanz Werte zwischen 52 und 75 kJ mol⁻¹ bei Normaldruck für den langsamen Relaxationsvorgang der Assoziate mit. Die Zunahme der Aktivierungsvolumina mit fallender Temperatur wurde von GILCHRIST et al. ^[47] für 1,2,3-Propantriol und Propanol gefunden. Neuere

Hochdruckarbeiten von FORSMAN [48,49] bestätigen diese Werte ($\Delta V^\ddagger = 13-25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ für 1,2,3-Propantriol, $\Delta V^\ddagger = 10-22 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ für Propanol, bezogen auf die von beiden Autoren untersuchten Temperaturbereiche).

10. Fehlerabschätzung

Die absoluten Abweichungen der einzelnen Meßgrößen können folgende Werte annehmen:

Temperatur	$\Delta T = \pm 0.2 \text{ K}$
Druck	$\Delta p = \pm 0.5 \text{ MPa}$
Kapazität	$\Delta C = \pm 0.1 \text{ pF}$
Leitfähigkeit	$\Delta G = \pm 0.1 \text{ }\mu\text{S}$
Frequenz	$\Delta f = \pm 0.1 \text{ Hz im Bereich } 1 \text{ kHz} - 1 \text{ MHz}$
	$\Delta f = \pm 1 \text{ Hz im Bereich } 1 \text{ MHz} - 13 \text{ MHz}$

Hieraus resultieren, bezogen auf mittlere Werte der Meßgrößen, folgende relative Fehler:

Temperatur	$\pm 0.07 \%$
Druck	$\pm 0.3 \%$
Kapazität	$\pm 0.04 \%$
Leitfähigkeit	$\pm 0.01 \%$
Frequenz	$\pm 0.02 \%$ im Bereich $1 \text{ kHz} - 13 \text{ MHz}$

Demzufolge sind ε' und ε'' mit einem relativen Fehler von mindestens $\pm 0.5 \%$ behaftet.

Die Bestimmung der Relaxationszeiten und der Aktivierungsgrößen ist zusätzlich von der Genauigkeit der Ermittlung der Verlustkurvenmaxima abhängig. Diese wird auf $\pm 2 \%$ geschätzt. Hiermit ergeben sich die relativen Fehler:

$$\begin{aligned}\tau &\pm 2.5 \% \\ \Delta V^{\ddagger} &\pm 5 \% \\ \Delta H^{\ddagger} &\pm 5 \%\end{aligned}$$

Weitere, rechnerisch nicht erfaßbare Größen beeinflussen die Ergebnisse. Als Beispiel hierfür seien nur die Näherungen des verwendeten Ersatzschaltbildes genannt, welche die Daten bei hohen Frequenzen deutlich verfälschen können.

11. Diskussion

11.1. Anpassung von Relaxationsmodellen

11.1.1. Test der Relaxationsmodelle

Wie bereits aus den Cole-Cole-Plots ersichtlich ist, weicht das Relaxationsverhalten der orientierungsfehlgeordneten Phasen von Cycloheptanol und Cyclooctanol deutlich vom einfachen Debye-Modell ab, weshalb die Beschreibung der Daten mit diesem fehlschlägt. Der im Zusammenhang mit der Jonscher-Gleichung (Kap. 2.3.3.) erwähnte parallele Verlauf des Real- und Imaginärteils der dielektrischen Suszeptibilität für Frequenzen oberhalb des Verlustkurvenmaximums in der logarithmischen Auftragung, welcher bereits für kleine Abweichungen vom Debye-Verhalten gefunden wird, ist am Beispiel der s_{IV} -Phase des Cyclooctanols in Abbildung 11.1 dargestellt. Der zur Umrechnung

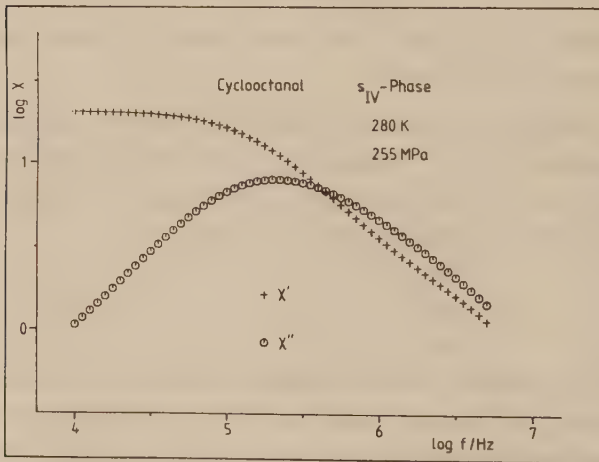


Abb 11.1 : Die Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Suszeptibilität am Beispiel der s_{IV} -Phase von Cyclooctanol

des Realteils der DZ in $\chi'(\omega)$ benötigte Wert von ϵ'' wurde durch die Extrapolation des Abszissenschnittpunktes auf der hochfrequenten Seite des Cole-Cole-Plots (Abb. 8.29) zu 2.5 abgeschätzt.

Der parallele Verlauf resultiert, wie bereits im Kapitel 2.3.3. ausgeführt wurde, für die Gleichungen von Cole-Cole (Gl.2.34), Cole-Davidson (Gl.2.37), Havriliak-Negami (Gl.2.39) und Jonscher (Gl.2.53). Da letztere nur den Imaginärteil der Suszeptibilität bzw. Dielektrizitätszahl beschreibt, wurde die Anpassung, um einen Vergleich zu ermöglichen, auf die Verlustkurven beschränkt. Das Fitten erfolgte nach dem Verfahren der Least-Square-Regression; eine optimale Anpassung wird durch ein Minimum der Euklidischen Fehlernorm (FN) charakterisiert*. Auf der Basis dieser Fehlernorm ist jedoch ein direkter Vergleich nur bei gleicher Parameteranzahl möglich, also beispielsweise zwischen der Cole-Cole- und der Cole-Davidson-Gleichung (drei Parameter: ϵ'' , τ , α bzw. β) und der Havriliak-Negami- und der Jonscher-Gleichung (vier Parameter: ϵ'' , τ , α , β bzw. A , ω_p , m , $1-n$). Unterhalb der Absorptionsgebiete zeigt sich außerdem eine geringe Gleichstromleitfähigkeit der Meßsubstanz in von null verschiedenen ϵ'' -Werten. Da dieser Effekt in den Modellen nicht berücksichtigt ist, dürfen davon betroffene Punkte nicht mit in die Berechnungen einbezogen werden. Die Daten wurden zunächst in nicht-logarithmierter Form verwendet.

* An dieser Stelle sei Herrn PD Dr.A.Würflinger für das Überlassen der Rechnerprogramme zur Modellanpassung gedankt.

Die Abbildungen 11.2 und 11.3 zeigen am Beispiel der s_{II} -Phase des Cycloheptanols (243 K, 200 MPa) die Meßdaten und die aufgrund der Anpassung berechneten Verlustkurven. Die Cole-Cole- und die Cole-Davidson-Gleichung ergeben bei der geringen Meßpunkteanzahl in der Nähe des ϵ'' -Maximums nur eine Beschreibung der Daten mit relativ hohen Fehlernormen (Abb. 11.2). Die entsprechenden Berechnungen auf der Grundlage der 4-Parameter-Modelle liefern für die Jonscher- und die Havriliak-Negami-Gleichung eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten und sehr kleine, nicht signifikant verschiedene, Fehlernormen.

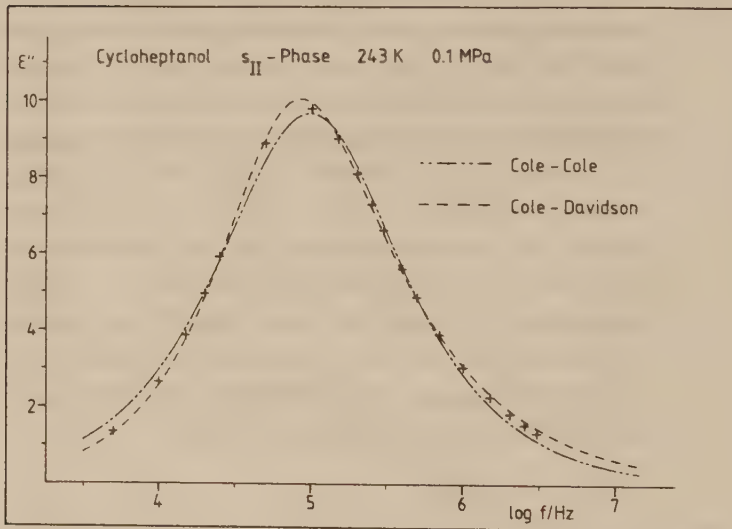


Abb. 11.2 : Anpassung der Cole-Cole- und der Cole-Davidson-Gleichung für eine Cycloheptanol-Verlustkurve

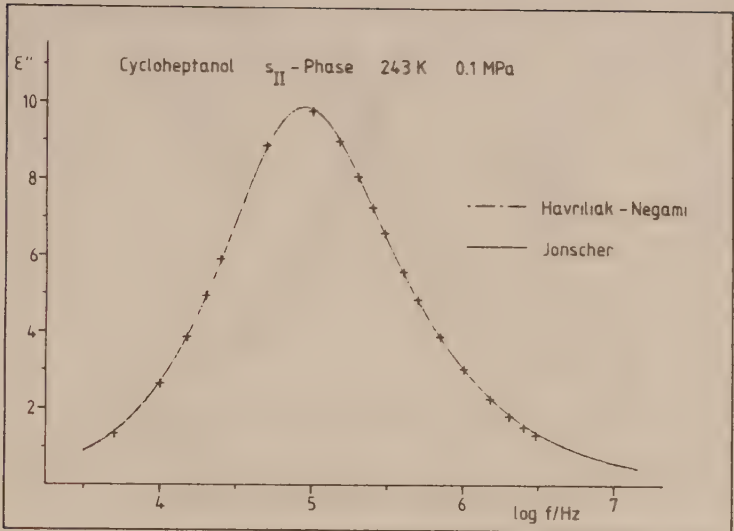


Abb. 11.3 : Anpassung der Havriliak-Negami- und der Jonscher-Gleichung für eine Cycloheptanol-Verlustkurve

Diese Ausführungen gelten auch für alle übrigen Meßdrücke der 243 K-Isotherme des Cycloheptanols. Die Abbildungen 11.4 bis 11.7 zeigen die Anpassungen für vier Drücke; in Tabelle 11.1 sind die Werte der Parameter, die Fehlernormen und Varianzen zusammengefaßt. Zusätzlich sind die aus der Ableitung der Jonscher-Gleichung nach der Frequenz (Gl.2.54) bestimmten Relaxationszeiten, welche dem Kehrwert der Frequenzlage des Verlustkurvenmaximums ω_{max} entsprechen, angegeben. Da hier willkürlich ausgewählte Daten verwendet wurden, sollte darauf hingewiesen werden, daß die Relaxationszeiten nicht notwendig mit den auf der Grundlage einer Vielzahl von Messungen interpolierten Werten in Tabelle 9.1 übereinstimmen müssen.

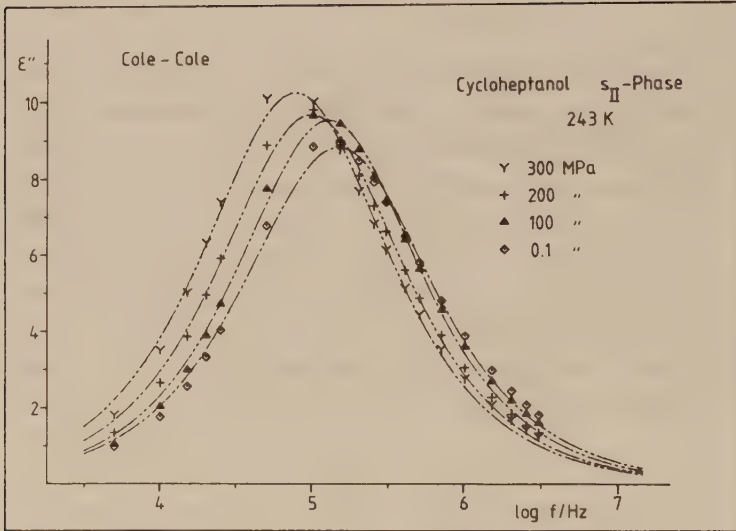


Abb. 11.4 : Anpassung der Cole-Cole-Gleichung an Cycloheptanol-Verlustkurven

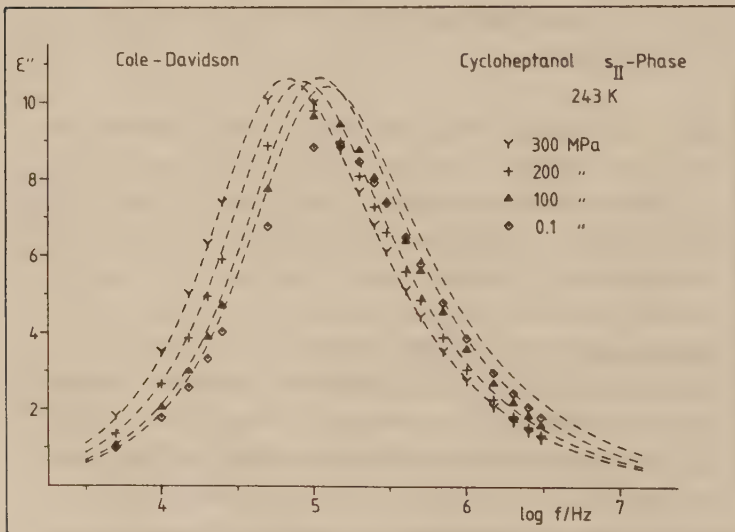


Abb. 11.5 : Anpassung der Cole-Davidson-Gleichung an Cycloheptanol-Verlustkurven

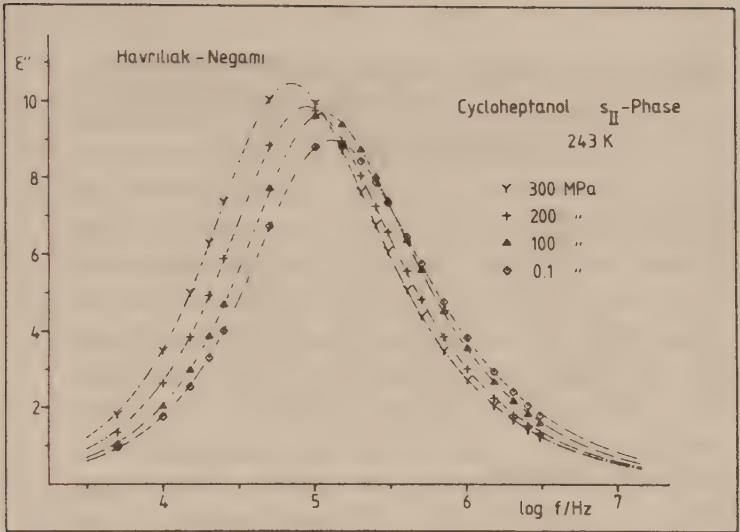


Abb. 11.6 : Anpassung der Havriliak-Negami-Gleichung an Cycloheptanol-Verlustkurven

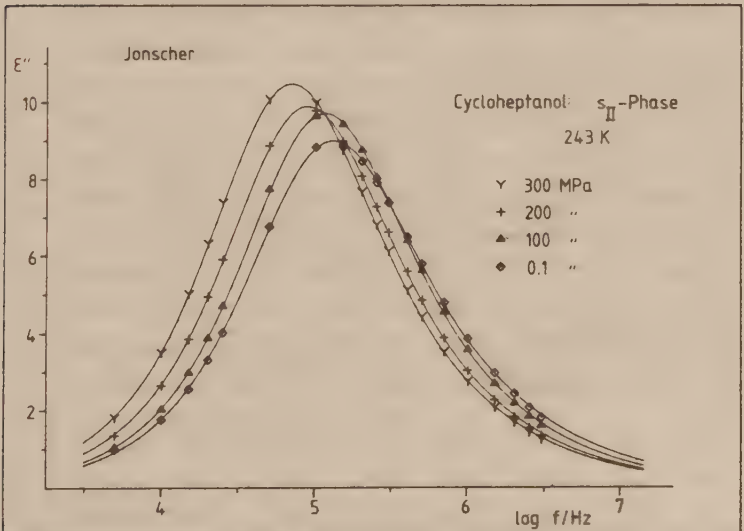


Abb. 11.7 : Anpassung der Jonscher-Gleichung an Cycloheptanol-Verlustkurven

**Tabelle 11.1 : Anpassungen verschiedener Relaxationsmodelle
an Verlustkurven von Cycloheptanol für 243 K
und verschiedene Drücke (sn-Phase)**

Cole-Cole-Gleichung

p/MPa	ϵ_∞	$\tau_0 \cdot 10^8 / \text{s}$	α	FN	s^2
0.1	3.35	109	0.144	0.224	0.053
100	3.65	126	0.123	0.208	0.051
200	3.62	163	0.128	0.204	0.047
300	3.43	207	0.134	0.222	0.058

Cole-Davidson-Gleichung

p/MPa	ϵ_∞	$\tau_0 \cdot 10^8 / \text{s}$	β	FN	s^2
0.1	2.84	185	0.638	0.093	0.010
100	3.25	195	0.686	0.088	0.009
200	3.33	252	0.689	0.092	0.010
300	3.28	320	0.685	0.088	0.009

Havriliak-Negami-Gleichung

p/MPa	ϵ_∞	$\tau_0 \cdot 10^8 / \text{s}$	α	β	FN	s^2
0.1	2.92	165	0.044	0.711	0.040	0.0020
100	3.29	177	0.038	0.752	0.039	0.0019
200	3.35	228	0.041	0.757	0.040	0.0021
300	3.27	292	0.039	0.749	0.033	0.0014

Jonscher-Gleichung

p/MPa	λ	ω_p /10 ⁶ Hz	m	1-n	$\tau \cdot 10^8 / \text{s}$	FN	s^2
0.1	17.68	0.638	0.982	0.660	123	0.040	0.0020
100	19.17	0.587	0.988	0.703	139	0.037	0.0018
200	19.55	0.456	0.983	0.706	180	0.040	0.0021
300	20.67	0.357	0.986	0.699	228	0.030	0.0012

FN = Euklidische Fehlernorm; s^2 = Schätzwert der Varianz

Die Abbildungen 11.8 bis 11.11 zeigen die Ergebnisse der Anpassungen am Beispiel der ODIC-Phasen von Cyclooctanol für die 280 K-Isotherme und verschiedene Drücke. Tabelle 11.2 faßt die Iterationsergebnisse zusammen. Durch das Cole-Cole-Modell werden die Daten stets nur schlecht beschrieben; geringere Fehlernormen werden bei Anwendung der Cole-Davidson-Gleichung erreicht. Die Havriliak-Negami- und die Jonschergleichung zeigen wiederum untereinander ähnliche, gegenüber den 3-Parameter-Modellen aber deutlich kleinere Fehlernormen. Um einen Vergleich aller Modelle untereinander zu ermöglichen, wurde eine Varianzanalyse mittels des F-Tests ^[94] durchgeführt. Hiermit wird der Einfluß der Parameteranzahl eliminiert. Mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 1 % ergab sich für die hier vorliegenden Daten zwischen dem Cole-Cole- und dem Cole-Davidson-Modell einerseits und den Modellen von Havriliak-Negami und Jonscher andererseits ein signifikanter, d.h., nicht-stochastischer Unterschied, zugunsten der 4-Parametergleichungen. Der Varianzenvergleich innerhalb der beiden Modellgruppen zeigte für die Jonscher- und die Havriliak-Negami-Gleichung keine signifikante Differenz, so daß hier auf der Grundlage statistischer Betrachtungen keine Entscheidung zugunsten eines Modells getroffen werden kann. Dagegegen ergibt der Vergleich der Varianzen aus den Anpassungen der 3-Parameter-Gleichungen in den meisten Fällen eine signifikant bessere Beschreibung der Daten durch das Cole-Davidson-Modell. Auf der dreiparametrischen Fuoss-Kirkwood-Gleichung (Gl.2.41) basierende Berechnungen ergaben noch deutlich schlechtere Resultate, auf deren Wiedergabe verzichtet wird.

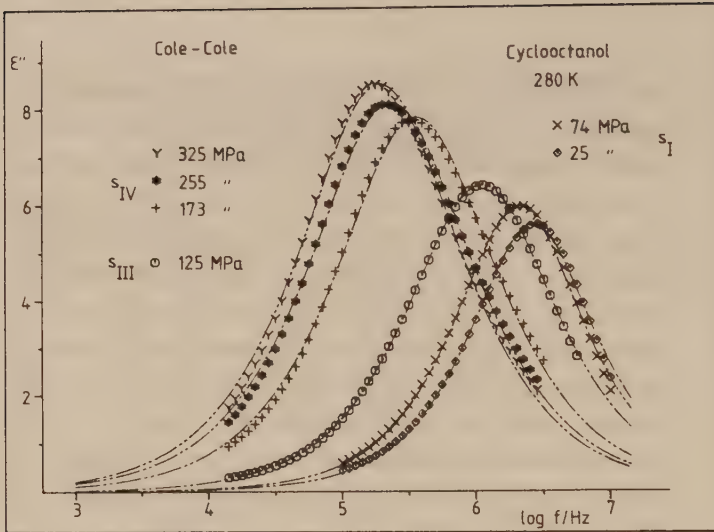


Abb. 11.8 : Anpassung der Cole-Cole-Gleichung an Cyclooctanol-Verlustkurven

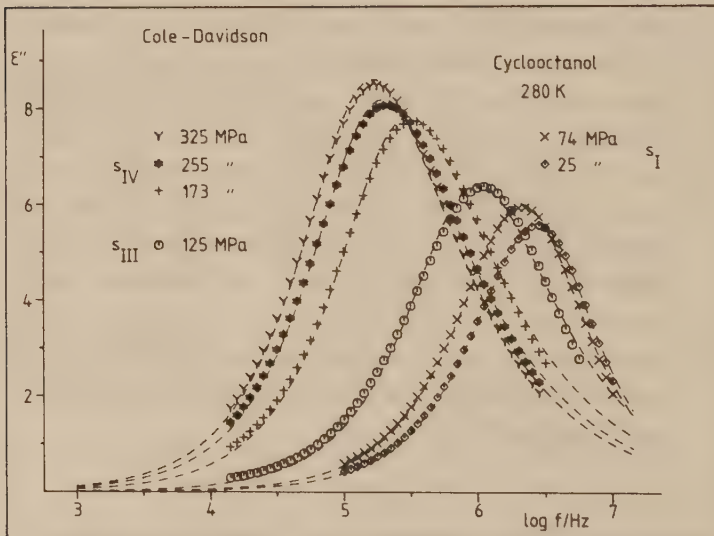


Abb. 11.9 : Anpassung der Cole-Davidson-Gleichung an Cyclooctanol-Verlustkurven

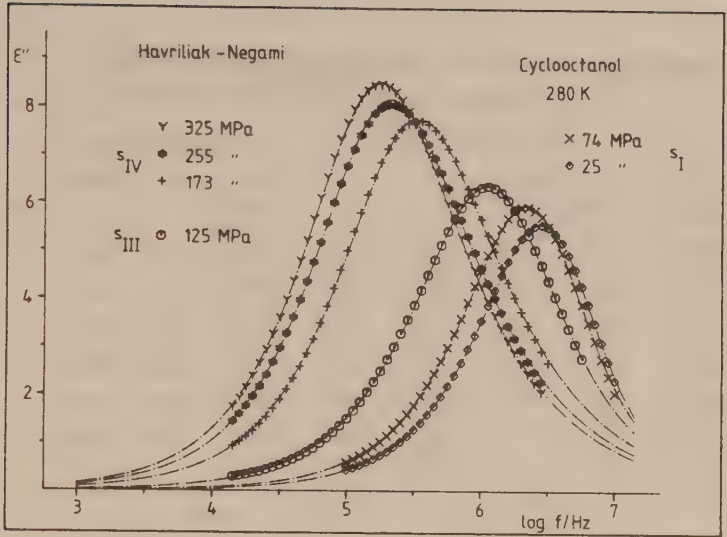


Abb. 11.10 : Anpassung der Havriliak-Negami-Gleichung an Cyclooctanol-Verlustkurven

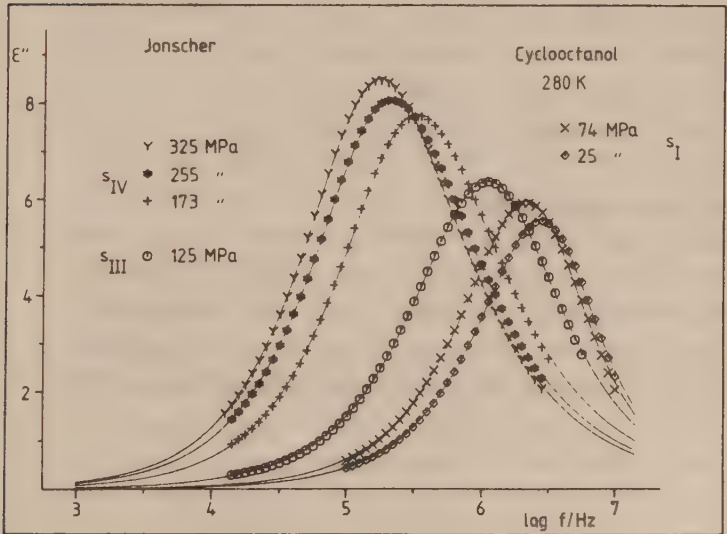


Abb. 11.11 : Anpassung der Jonscher-Gleichung an Cyclooctanol-Verlustkurven

**Tabelle 11.2 : Anpassungen verschiedener Relaxationsmodelle
an Verlustkurven von Cyclooctanol für 280 K
und verschiedene Drücke**

Cole-Cole-Gleichung

p/MPa	ϵ_{∞}	$\tau_0 \cdot 10^9 / s$	α	FN	s^2
25 ^I	6.19	6.0	-0.021	0.079	0.0068
74 ^I	5.45	7.6	-0.005	0.074	0.0059
125 ^{I II}	4.10	14.5	0.078	0.022	0.0005
173 ^{I V}	3.44	44.4	0.120	0.125	0.0166
255 ^{I V}	3.14	68.6	0.132	0.147	0.0231
325 ^{I V}	3.09	83.1	0.129	0.160	0.0274

Cole-Davidson-Gleichung

p/MPa	ϵ_{∞}	$\tau_0 \cdot 10^9 / s$	β	FN	s^2
25 ^I	6.49	5.1	1.180	0.044	0.0021
74 ^I	5.62	7.1	1.071	0.060	0.0039
125 ^{I II}	3.66	20.3	0.727	0.123	0.0162
173 ^{I V}	2.72	73.9	0.629	0.113	0.0137
255 ^{I V}	2.65	115.1	0.629	0.117	0.0147
325 ^{I V}	2.48	134.3	0.649	0.108	0.0125

Havriliak-Negami-Gleichung

p/MPa	ϵ_{∞}	$\tau_0 \cdot 10^9 / s$	α	β	FN	s^2
25 ^I	6.60	4.5	0.027	1.348	0.024	0.0006
74 ^I	5.71	6.2	0.032	1.225	0.036	0.0015
125 ^{I II}	4.18	13.8	0.086	1.046	0.018	0.0004
173 ^{I V}	2.99	60.9	0.061	0.767	0.039	0.0016
255 ^{I V}	2.79	95.5	0.062	0.754	0.040	0.0018
325 ^{I V}	2.83	115.3	0.055	0.755	0.040	0.0017

Tabelle 11.2 - Fortsetzung -

Jonscher-Gleichung

p/MPa	λ	ω_p /10 ⁶ Hz	m	1-n	$\tau \cdot 10^9$ /s	FN	σ^2
25 ^I	11.13	19.605	0.936	1.226	5.8	0.037	0.0015
74 ^I	11.96	14.779	0.937	1.126	7.4	0.040	0.0016
125 ^{III}	12.82	6.858	0.883	0.878	14.5	0.027	0.0007
173 ^{IV}	15.42	1.720	0.950	0.691	47.9	0.036	0.0014
255 ^{IV}	16.05	1.087	0.952	0.678	74.7	0.038	0.0016
325 ^{IV}	16.96	0.917	0.964	0.687	90.5	0.038	0.0015

^I s_I - Phase

^{III} s_{III} "

^{IV} s_{IV} "

Betrachtet man die Parameter α , β und $1-n$ in Tabelle 11.2, so fällt auf, daß diese teilweise außerhalb ihres Definitionsbereiches liegen, d.h. es werden Werte $\alpha < 0$, $\beta > 1$ und $1-n > 1$ ($\rightarrow n < 0$) gefunden. Dies gilt jedoch nur für die bei hohen Frequenzen auftretenden Absorptionsgebiete, so daß dieser Sachverhalt auf die Unsicherheiten der Gültigkeit des verwendeten Ersatzschaltbildes bei hohen Frequenzen zurückgeführt werden kann. Die von Jonscher [Lit.65, S.100] aus Grenzbetrachtungen abgeleiteten Zusammenhänge zwischen den Parametern sind jedoch auch hier annähernd erfüllt. Zwischen der Jonscher-Gleichung und den drei anderen Modellen gelten die folgenden Beziehungen:

Cole-Cole

$$m = 1 - \alpha \quad (\omega \ll \omega_p)$$

$$1 - n = 1 - \alpha \quad (\omega \gg \omega_p)$$

Cole-Davidson

$$m = 1 \quad (\omega \ll \omega_p)$$

$$1-n = \beta \quad (\omega \gg \omega_p)$$

Havriliak-Negami

$$m = 1-\alpha \quad (\omega \ll \omega_p)$$

$$1-n = \beta(1-\alpha) \quad (\omega \gg \omega_p)$$

Es hat sich somit gezeigt, daß die 4-Parameter-Gleichungen die hier vorliegenden experimentellen Daten zufriedenstellend beschreiben; die Fehlernormen der Anpassungen sind nicht signifikant verschieden. Eine Einschätzung der beiden Modelle nach Havriliak-Negami und Jonscher sollte jedoch nicht allein aufgrund statistischer Betrachtungen erfolgen. Wie bereits im Kapitel 2.3.3. ausgeführt wurde, interpretierte man die empirisch aufgestellte Havriliak-Negami-Gleichung und die in ihr enthaltenen Modelle später häufig im Sinne einer Relaxationszeitenverteilung, welche durch die Parameter α und β repräsentiert werden soll. Für $\alpha \approx 0$ und $\beta < 1$ erhält man, wie auch für die Cole-Davidson-Gleichung, eine asymmetrische Verteilung um eine Hauptrelaxationszeit τ_0 . Diese ist stets kleiner als die Relaxationszeit τ , welche dem Kehrwert der Frequenz $\omega_{\max}$ des Verlustkurvenmaximums entspricht. Eine direkte physikalische Bedeutung kommt den Parametern aber nicht zu (JONSCHER ^[65]), da sie ursprünglich nur aufgrund trigonometrischer Überlegungen als mathematisches Konzept zur Beschreibung der Abweichung von der idealen Form des Cole-Cole-Plots, welche sich für das Debye-Modell ergibt, eingeführt wurden. Im Gegensatz hierzu beschreibt die empirische Jonscher-Gleichung das Verhalten unterhalb und oberhalb des Verlustkurvenmaximums analog der

Dissado-Hill-Theorie (vgl. Kap. 2.3.4.), so daß eine Interpretation der Parameter m und $1-n$ in diesem Sinne erfolgen könnte. Ferner sei noch darauf hingewiesen, daß der rechentechnische Aufwand für die Anpassung der Jonscher-Gleichung wesentlich geringer ist und sie somit als Ergänzung zur graphischen Auswertung ein schnelles Verfahren zur Bestimmung von $\omega_{\max}$ bietet.

11.1.2. Beschreibung der Daten mit der Jonscher-Gleichung

Nachdem im vorangegangenen Unterkapitel die unterschiedlichen Modelle der dielektrischen Relaxation einander gegenübergestellt und diskutiert wurden, sollen nun die Meßdaten an Cycloheptanol und Cyclooctanol durch die Jonscher-Gleichung beschrieben werden. Die Anpassungen wurden an den logarithmierten Daten von $\epsilon''(\omega)$ vorgenommen und die Jonscher-Gleichung dementsprechend in der logarithmierten Form verwendet. Gegenüber der nicht-logarithmischen Anpassung wurde eine Verbesserung der Euklidischen Fehlernorm um eine Größenordnung erzielt; die Werte der Parameter änderten sich gegenüber der nicht-logarithmischen Form bis auf wenige Ausnahmen um nicht mehr als 1-2 %. Zum Vergleich durchgeführte Iterationen auf der Basis der logarithmierten Havriliak-Negami-Gleichung ergaben selten diese signifikante Verbesserung der Anpassung.

Die in Tabelle 11.3 (S.165-166) wiedergegebenen Resultate der Anpassungen für Cycloheptanol lassen sich bezüglich der besonders interessierenden Parameter $1-n$ und m wie folgt zusammenfassen: Für beide ODIC-Phasen nimmt $1-n$ mit steigendem Druck innerhalb einer Isothermen ab. Die aus diesem Trend herausfallenden Werte

(0.1 MPa, 243 K und 200-300 MPa, 253K) sind sicher nicht als signifikant anzusehen. Die bei höheren Temperaturen bestimmten Werte von $(1-n) > 1$ sind im Rahmen der Jonscher- und der Dissado-Hill-Theorie nicht definiert, können aber, wie bereits erwähnt, auf die Unsicherheiten des Ersatzschaltbildes bei hohen Frequenzen zurückgeführt werden. Bezüglich des Parameters m ist ebenfalls eine, wenn auch weniger systematische, Druckabhängigkeit gegeben: mit steigendem Druck nimmt m zu (nur für $p > 150$ MPa bei den Temperaturen 253, 263 und 283 K nimmt m geringfügig mit steigendem Druck ab bzw. ist m annähernd konstant). Die Betrachtung verschiedener Isobaren zeigt, daß fallende Temperaturen einen ähnlichen Effekt wie steigender Druck bewirken. Die Tatsache, daß m für beide plastische Phasen nicht stark von eins abweicht, läßt sich als Rechtfertigung ^[93] für die Beschreibung der Daten durch die Cole-Davidson-Gleichung ($m=1$ und $1-n=\beta$) zu einem früheren Zeitpunkt ^[24] anführen. Der Unterschied zwischen s_I und s_{II} bezüglich $1-n$ ist, wie anhand der Daten für identische Bedingungen abgelesen werden kann, signifikant; für die s_{II} -Phase werden niedrigere Werte gefunden (z.B. 273 K, 100 MPa in Tab. 11.3).

**Tabelle 11.9: Parameter der Jonscher-Gleichung
für Cycloheptanol**

<u>243 K</u>	p/MPa	0.1	50	100	150	
S _{II}	m	0.927	0.979	0.983	0.988	
	1-n	0.705	0.722	0.718	0.716	
	p/MPa	200	250	300		
	m	0.986	0.989	0.991		
	1-n	0.721	0.710	0.709		
<u>253 K</u>	p/MPa	0.1*	50	100	150	
S _{II}	m	0.953	0.986	0.984	0.985	
	1-n	0.911	0.757	0.749	0.704	
	p/MPa	200	250	300		
	m	0.975	0.972	0.968		
	1-n	0.746	0.745	0.745		
<u>263 K</u>	p/MPa	0.1*	50	100		
S _{II}	m	0.929	0.959	0.976		
	1-n	1.155	0.865	0.849		
	p/MPa	150	195	250		
	m	0.979	0.978	0.976		
	1-n	0.823	0.816	0.813		
<u>273 K</u>	p/MPa	0.1	25	50	75	100
S _I	m	0.917	0.933	0.944	0.947	0.981
	1-n	1.431	1.413	1.403	1.388	1.388

* S_I-Phase

Tabelle 11.3 - Fortsetzung -

<u>273 K</u>	p/MPa	100	150	200	250	300
S _{II}	m	0.949	0.955	0.960	0.963	0.983
	1-n	1.050	0.998	0.982	0.968	0.877

<u>283 K</u>	p/MPa	50	100			
S _I	m	0.941	0.950			
	1-n	1.665	1.531			
	p/MPa	150	200	250	300	
S _{II}	m	0.944	0.940	0.934	0.953	
	1-n	1.389	1.363	1.341	1.280	

<u>293 K</u>	p/MPa	100	150			
S _I	m	0.892	0.917			
	1-n	1.610	1.573			
	p/MPa	200	250	300		
S _{II}	m	0.930	0.938	0.943		
	1-n	1.537	1.495	1.471		

<u>303 K</u>	p/MPa	125	150			
S _I	m	0.865	0.882			
	1-n	1.653	1.621			
	p/MPa	200	225	250	275	
S _{II}	m	0.918	0.928	0.932	0.939	
	1-n	1.581	1.558	1.548	1.534	

Qualitativ wird für Cyclooctanol das gleiche Verhalten gefunden, wenn auch die Druckabhängigkeit des Parameters m hier weniger stark ausgeprägt zu sein scheint (vgl. Tab. 11.4, S.168-169). Zumindestens aber weicht m , in Übereinstimmung mit den für Cycloheptanol berechneten Werten, für die drei plastischen Phasen nicht sehr stark von eins ab. Dagegen nimmt $1-n$ mit steigendem Druck bzw. fallender Temperatur signifikant ab. Dieser Sachverhalt läßt sich auch an den normierten, logarithmierten Verlustkurven der s_{III} -Phase bei 200 MPa für verschiedene Temperaturen erkennen (Abb. 11.12). Auf der niederfrequenten Seite unterscheiden sich die Steigungen ($\epsilon'' \sim \omega^m$) nur geringfügig (die 298 K-Isotherme fällt etwas aus diesem Trend heraus); die Werte von m liegen zwischen 0.991 und 1.009, ohne einen systematischen Gang mit der Temperatur zu zeigen. Dagegen ist der Temperatureinfluß auf der hochfrequenten Seite ($\epsilon'' \sim \omega^{n-1}$) deutlich stärker ausgeprägt. Mit fallender Temperatur sinkt $1-n$ kontinuierlich von 0.822 (298 K) auf 0.727 (283 K), die Steigungen der einzelnen Isothermen unterscheiden sich hier demzufolge stärker.

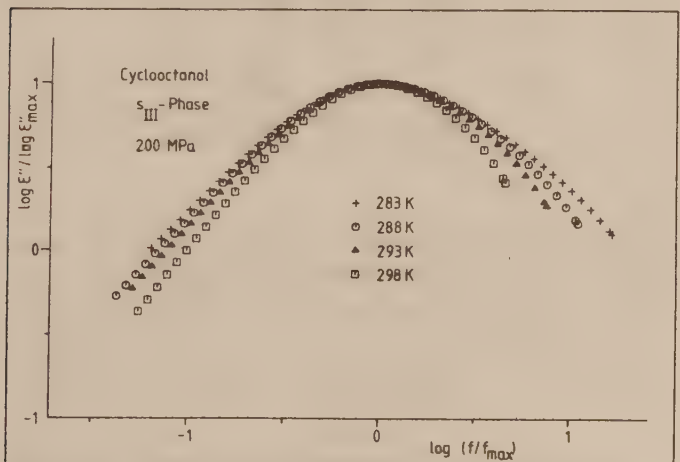


Abb. 11.12 : Normierte Verlustkurven von Cyclooctanol (s_{III})
für 200 MPa und verschiedene Temperaturen

*Tabelle 11.4: Parameter der Jonscher-Gleichung
für Cyclooctanol*

<u>273 K</u>	p/MPa	0.1	25	50	
SI	m	0.927	0.976	0.986	
	1-n	1.025	0.978	0.906	
<u>280 K</u>	p/MPa	25	50	74	100
SI	m	0.953	0.956	0.955	0.952
	1-n	1.226	1.178	1.141	1.110
	p/MPa	125			
SIII	m	0.910			
	1-n	0.844			
	p/MPa	173	255	325	
SIV	m	0.948	0.953	0.971	
	1-n	0.704	0.690	0.682	
<u>283 K</u>	p/MPa	0.1	50	100	
SI	m	0.948	0.955	0.991	
	1-n	1.325	1.132	0.947	
	p/MPa	151	202	240	
SIII	m	0.992	0.998	0.995	
	1-n	0.726	0.727	0.732	
<u>288 K</u>	p/MPa	0.1	50	100	150
SI	m	0.982	0.988	0.993	0.991
	1-n	1.319	1.137	1.075	1.008
	p/MPa	200	250		
SIII	m	0.999	1.006		
	1-n	0.742	0.726		

Tabelle 11.4 - Fortsetzung -

<u>293 K</u>	p/MPa	0.1	50	100	150
s_I	m	0.976	0.975	0.973	0.967
	1-n	1.469	1.449	1.326	1.207
s_{III}	p/MPa	200	250	300	
	m	0.991	1.000	0.999	
	1-n	0.801	0.739	0.764	
<u>298 K</u>	p/MPa	50	100	150	
s_I	m	0.992	0.991	0.990	
	1-n	1.405	1.339	1.206	
s_{III}	p/MPa	200	250	300	
	m	1.009	1.008	1.010	
	1-n	0.822	0.812	0.790	
<u>303 K</u>	p/MPa	50	100	150	
s_I	m	0.981	0.984	0.985	
	1-n	1.644	1.544	1.525	
s_{III}	p/MPa	200	250	300	
	m	0.996	0.997	0.993	
	1-n	1.012	1.011	0.999	

Auch hier ist zwischen den verschiedenen Phasen, ähnlich wie beim Cycloheptanol, eine deutliche Diskontinuität von 1-n feststellbar: 1-n nimmt bei den Umwandlungen innerhalb einer Isothermen von s_I über s_{III} nach s_{IV} stärker ab, als allein durch die Druckerhöhung zu erwarten wäre.

Ein direkter Vergleich der Werte der Parameter von Cycloheptanol und Cyclooctanol für identische Bedingungen ist nicht möglich, da die Verlustkurvenmaxima von Cyclooctanol aufgrund der längeren Relaxationszeiten bei höheren Temperaturen zu niedrigeren Frequenzen verschoben sind und somit bereits hier nach der Dissado-Hill-Theorie physikalisch sinnvolle Werte erzielt werden (d.h. $(1-n) < 1$), während dies für Cycloheptanol erst bei deutlich niedrigeren Temperaturen erfüllt ist. Trotzdem dürfte sich folgende Zuordnung treffen lassen: Die über die Iterationen für die s_1 -Phasen beider Substanzen erhaltenen $(1-n)$ -Parameter weisen ähnliche Werte auf; gleiches gilt für die s_{II} -Phase von Cycloheptanol und die s_{III} - und s_{IV} -Phasen von Cyclooctanol, wobei jedoch der signifikante Unterschied zwischen den beiden letzteren beachtet werden sollte. Der Parameter m weicht für alle plastischen Phasen beider Substanzen nicht sehr stark von eins ab; dies deckt sich mit den über die Anpassungen der Havriliak-Negami-Gleichung berechneten sehr kleinen α -Werten. Ein vergleichbares Verhalten wurde für die s_{II} -Phase von Cyclopentanol gefunden (WÜRFINGER et al. ^[93]), während dort die s_1 -Phase ebenso wie die plastische Phase von Cyclohexanol deutlich geringere m -Werte als eins lieferten.

Es hat sich somit gezeigt, daß für Cycloheptanol und Cyclooctanol mit steigendem Druck bzw. fallender Temperatur eine signifikante Erhöhung von n beobachtet wird und demzufolge die Beschreibung der dielektrischen Absorption mittels Normierung über eine "single master curve" ^[65] (Bedingung hierfür ist $m, n \neq f(T, p)$) nicht möglich ist (vgl. Abb. 11.12). Gemäß den Ausführungen in Kapitel 2.3.4. läßt sich dies als die Zunahme der Korrelationen der hochfrequenten "intra-cluster-vibrations" im Sinne der Dissado-Hill-Theorie und damit auch als eine Zunahme der

Ordnung innerhalb dieser Cluster, unabhängig von deren Größe ^[92], deuten. Dies ist verständlich, da die intermolekularen Abstände bei höheren Drücken verringert werden. Aus der diskontinuierlichen Zunahme von n bei den Umwandlungen in die bei tieferen Temperaturen bzw. höheren Drücken existenten Phasen würde demzufolge eine größere Ordnung innerhalb der einzelnen Cluster resultieren. Bezüglich des Parameters m wird nach DISSADO-HILL eine Abnahme für steigendes n und umgekehrt erwartet (JONSCHER ^[60]). Dies konnte hier jedoch nicht bestätigt werden. Die Tatsache, daß m nicht sehr stark von eins abweicht, sollte, um Überinterpretationen zu vermeiden, nur als Ausdruck einer breiten Verteilung von möglichen Clusterstrukturen aufgrund eines langsamen, intensiven Austausches von Molekülen zwischen den verschiedenen korrelierten Clustern und damit als zusätzlicher Hinweis auf den "plastischen Charakter" dieser Phasen (Orientierungsfreiheiten der Moleküle) gedeutet werden.

Vergleichswerte aus Hochdruckexperimenten an Cycloheptanol und Cyclooctanol sind nicht bekannt. SHABLA KH et al. ^[30] teilen für beide Substanzen bei Normaldruck geringere Werte für m und n mit; dies dürfte jedoch auf die gegenüber dieser Arbeit niedrigeren Meßtemperaturen zurückzuführen sein ^[93].

Neuere dielektrische Hochdruckuntersuchungen wurden von FORSMAN ^[49,49] an Propanol und 1,2,3-Propantriol durchgeführt. Die von ihm auf der Grundlage der DISSADO-HILL-Gleichungen durchgeführten Anpassungen ergaben in Übereinstimmung mit dieser Arbeit für beide Substanzen eine Zunahme des Parameters n mit steigendem Druck, während m sich nicht signifikant änderte.

Abschließend sollte angemerkt werden, daß DISSADO und HILL⁽⁹²⁾ für ihr Modell im Falle reiner polarer Flüssigkeiten und Mischungen als Grenzfall das Debye-Verhalten, also $m \rightarrow 1$ und $n \rightarrow 0$, annehmen. Anpassungen der Jonscher-Gleichung an die Daten der hier vermessenen flüssigen Mischungen von Cycloheptanol und Cyclooctanol mit unpolaren Lösungsmitteln widersprechen dem nicht; die gefundenen m - und $(1-n)$ -Werte für $x=0.5$ und $x=0.3$ bezüglich der Cycloalkohole sind nicht signifikant von eins verschieden, was aufgrund der annähernd dem Debye-Verhalten entsprechenden Cole-Cole-Plots (Abb. 8.37) zu erwarten war.

11.3. Schlußbemerkungen

Der Vergleich des Relaxationsverhaltens der Cycloalkohole zeigt, daß für die Reorientierungsvorgänge in den plastischen Phasen innerhalb der homologen Reihe von Cyclopentanol bis Cyclooctanol trotz des differierenden Phasenverhaltens kein grundsätzlicher Unterschied feststellbar ist; vielmehr basieren alle auf intermolekularen, kooperativen Phänomenen. So schlossen beispielsweise CORFIELD und DAVIES⁽¹²⁾ aufgrund des ähnlichen dielektrischen Verhaltens von Cyclopentanol und Cyclohexanol für die letztere Substanz einen "chair-to-chair-conversion"-Mechanismus aus, da der starre Fünfring des Cyclopentanol für diese Art der Reorientierung nicht in Betracht kommt.

Für die höheren Homologen Cycloheptanol und Cyclooctanol existieren eine Vielzahl von Konformeren. Konformationswechsel, die mit einer Änderung eines elektrischen Dipolmomentes einhergehen, könnten demzufolge hier prinzipiell zusätzlich

dielektrisch erfaßt worden sein. Jedoch ergaben zunächst von HENDRICKSON [96] durchgeführte und später von anderen Autoren (ANDERSON et al. [96], HEIJBOER [97,98]) bestätigte Untersuchungen für verschiedene Konformationsänderungen an methylsubstituiertem Cycloheptan und -octan Aktivierungsenergien, welche auch für die energetisch ungünstigsten Übergänge signifikant kleiner sind als die hier bestimmten Aktivierungsenthalpien; beispielsweise beträgt für Methylcycloheptan die höchstmögliche Aktivierungsenergie des Wechsels von der *twisted-chair*- in die *twisted-boat*-Konformation ca. 28 kJ mol⁻¹. Die hier bestimmten Aktivierungsenthalpien (ΔH^*_A) für die Reorientierung des Cycloheptanols betragen ungefähr 36 kJ mol⁻¹ (s_I) bzw. 45 kJ mol⁻¹ (s_{II}) bei Normaldruck und liegen somit eher in der Größenordnung der Aktivierungsenthalpien anderer Alkohole [35,47,48,49] bzw. jener der verschiedenen Eismodifikationen [45,99,100,101].

Ferner zeigten die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an flüssigen Mischungen von Cycloheptanol bzw. Cyclooctanol mit unpolaren Lösungsmitteln, daß die zunehmende Verdünnung zu einer überproportionalen Verschiebung des Relaxationsgebietes zu höheren Frequenzen bei gleichen äußeren Bedingungen führt, welche in einer Abnahme der Assoziationen begründet ist. Die aus der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten abgeschätzten Aktivierungsenthalpien liegen jedoch für flüssige Mischungen, bei denen noch eine deutliche Absorption meßbar war (Molenbruch der polaren Komponente $x \geq 0.5$), in der Nähe der Werte der reinen ODIC-Phasen (z.B. Cyclooctanol in Hexan ($x \geq 0.5$); $\Delta H^*_A \approx 43$ kJ mol⁻¹). Erst mit zunehmender Verdünnung ($0.1 < x \leq 0.3$) werden aufgrund der Störung des H-Brücken-Netzwerkes kleinere Aktivierungsenthalpien gefunden, welche jedoch mit ca. 30 kJ mol⁻¹ signifikant größer sind als die für

Reorientierungen von Einzelmolekülen in nicht-assoziierten, plastisch-kristallinen Substanzen normalerweise gemessenen Werte (vgl. Tabelle 11.5). In der Nähe des Schmelzpunktes findet man dort wesentlich kürzere Relaxationszeiten ($\tau \approx 10^{-9}$ - 10^{-11} s, z.B. Adamantan ^[106], $\tau \approx 10^{-11}$ s). Der Tabelle 11.5 ist ferner noch einmal die Zunahme der Aktivierungsenthalpien innerhalb der homologen Reihe der Cycloalkohole zu entnehmen. Geht man von durchschnittlichen Werten der Aktivierungsenthalpie für das Aufbrechen von Wasserstoffbrückenbindungen von ca. 20-25 kJ mol⁻¹ ^[35] aus, so läßt sich die verbleibende Differenz auf die Rotationen von Einzelmolekülen oder noch assoziierten kleineren Molekülverbänden zurückführen. Dieser Unterschied wird mit steigendem Molekulargewicht größer. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits für den Gang der Relaxationszeiten gefunden, vgl. Tabelle 9.3, S.138.

Eine Abgrenzung von den oben erwähnten intramolekularen Relaxationsphänomenen ist auch auf der Grundlage der Temperaturabhängigkeit der aus Hochdruckmessungen gewinnbaren Aktivierungsvolumina möglich. Wie LEDWIG ^[11] anhand von Hochdruck-Ultraschallabsorptionsmessungen an 2,3-Dimethylbutan und 2,2,4-Trimethylpentan zeigen konnte, nehmen die Aktivierungsvolumina für die in diesen Substanzen stattfindenden intramolekularen Reorientierungsvorgänge mit steigender Temperatur zu; dementsprechend werden mit steigendem Druck niedrigere Aktivierungsenthalpien gefunden. Die hier durchgeführten dielektrischen Messungen ergaben jedoch in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten ^[1,6] genau das umgekehrte Verhalten. Die Zunahme der Aktivierungsvolumina für die einzelnen ODIC-Phasen von Cycloheptanol und Cyclooctanol mit fallender Temperatur ist als Effekt des aufgrund zunehmender Dichte größeren Raumbedarfs der kooperati-

Substanz	Phase Struktur	ΔH°_A /kJ mol ⁻¹	ΔV°_E /cm ³ mol ⁻¹	Methode	Lit.
Cyclopentanol	si, hexagon.	42	5	DZ	[1]
	sii	41-47	5-7	DZ	[1]
Cycloheptanol	si	36	4-10	DZ	[*]
	sii	43-48	2-6	DZ	[*]
Cyclooctanol	si	44-64	4-20	DZ	[*]
	siii	58-66	8-11	DZ	[*]
	siv		12	DZ	[*]
	si	7		DZ	[12]
Cyclohexan	si, fcc	6.4	5-7	NMR	[105]
Adamantan	si, fcc	12.9	9.6	NMR	[106]
	sii	27.2		NMR	[88, S.651]
Norbornan	si, fcc	5.4-8.8	4.5	NMR	[107]
	sii, hcp	5.4-8.8	4	NMR	[107]

[*] diese Arbeit

Tabelle 11.5 : Vergleich der Reorientierungsaktivierungsgrößen verschiedener plastischer Kristalle

ven Reorientierungen verständlich; mit steigendem Druck wird eine signifikante Erhöhung der Aktivierungsenthalpien beobachtet. Die über Gleichung (9.9) gegebene Verknüpfung der Temperaturabhängigkeit des Aktivierungsvolumens mit der Druckabhängigkeit der Aktivierungsenthalpie ist im Rahmen der Meßgenauigkeit für die Reorientierungsphasen von Cycloheptanol und Cyclooctanol erfüllt, vergleiche Tabelle 11.6.

Tabelle 11.6: Vergleich der Temperaturabhängigkeiten der Aktivierungsvolumina und der Druckabhängigkeiten der Aktivierungsenthalpien der ODIC-Phasen von Cycloheptanol und Cyclooctanol gemäß Gl. (9.9)

Substanz (Phase)	$\left(\frac{\partial \Delta H_E^\ddagger}{\partial p} \right)_T$ /cm ³ mol ⁻¹	$\left(\frac{\partial (\Delta V_E^\ddagger / T)}{\partial (1/T)} \right)_p$ /cm ³ mol ⁻¹
Cyclo- heptanol (s _{II})	13.1	13.4
Cyclo- octanol (s _I) (s _{III})	174.8 65.4	187.2 74.0

In Tabelle 11.6 entfallen die Angaben für die s_I-Phase des Cycloheptanols und die s_{IV}-Phase des Cyclooctanols aufgrund des kleinen Existenzbereiches der Phasen.

Aufgrund der unterschiedlichen Druck- und Temperaturabhängigkeiten der Relaxationszeiten beider Substanzen im Fall der

jeweiligen Phasen dürfen gewisse strukturelle Unterschiede vermutet werden. Diese Hypothese wird unter anderem auch durch die differierenden Verlustkurvenformen der jeweiligen Phasen gestützt, welche durch die "Jonscher-Dissado-Hill"-Parameter beschrieben werden. Demzufolge hat man zwar in allen Rotatorphasen beider Substanzen mit einem hohen Maß an Orientierungsfehlordnung aufgrund der breiten Verteilung von möglichen Clusterstrukturen zu rechnen ($m \rightarrow 1$), die Ordnung innerhalb dieser Cluster nimmt aber beim Übergang der jeweiligen Hochtemperaturphase in die bei niedrigeren Drücken bzw. tieferen Temperaturen stabilen ODIC-Phasen zu ($n > 0$). Die im Zusammenhang mit der Vorstellung der Meßergebnisse der statischen Dielektrizitätszahl, allerdings auf der Grundlage grober Näherungen, abgeschätzte Zunahme des Kirkwood'schen Korrelationsfaktors bei diesen Phasenumwandlungen korrespondieren hiermit; die stärkere parallele Ausrichtung von Dipolmomenten innerhalb der Cluster, eventuell verbunden mit Änderungen der Kristallstruktur, könnte die Zunahme der statischen DZ erklären. Eine Bestätigung dieser Vermutungen kann aber wohl erst durch eine noch, möglichst auch bei höheren Drücken, durchzuführende röntgenographische Bestimmung der Kristallstrukturen der verschiedenen Phasen von Cycloheptanol und Cyclooctanol erbracht werden.

12. Ausblick

Die dielektrischen Messungen haben die von SCHULTE ^[22] und EDELMANN ^[21] parallel zu dieser Arbeit mittels DTA aufgestellten Phasendiagramme von Cycloheptanol und Cyclooctanol im Rahmen der Meßgenauigkeit bestätigt und darüberhinaus wertvolle Informationen über die Reorientierungsvorgänge und die Aktivierungsgrößen geliefert. Um die ermittelten Daten weitergehend als bisher interpretieren zu können, sind jedoch zusätzliche Messungen mit anderen Methoden nötig.

Wünschenswert wäre zunächst die Durchführung von pVT-Messungen, um mit Hilfe der hierdurch erhaltenen Dichtedaten eine genauere Berechnung des Kirkwood-Korrelationsfaktors auf der Basis der vorliegenden DZ-Messungen durchführen zu können und so einen direkten Vergleich mit den Werten von Cyclopentanol ^[1] zu erhalten. pVT-Daten könnten auch zur Ermittlung der isochoren Aktivierungsenergie ΔU^*_E gemäß Gleichung (9.10) dienen. Im Gegensatz zu ΔH^*_E ist durch sie eine Verfälschung der Energieprofile der relaxierenden Spezies ausgeschlossen, da durch die Abtrennung des Dichteinflusses allein die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten längs einer Isochoren, d.h. bei konstanten Molekülabständen, wiedergegeben wird. WÜRFLINGER ^[1] fand für Cyclopentanol nur geringfügig niedrigere Werte der isochoren Aktivierungsenergie gegenüber der nach dem Arrheniusansatz bestimmten Aktivierungsenthalpie. Aufgrund der etwas größeren Aktivierungsvolumina von Cycloheptanol und Cyclooctanol dürfte der Unterschied größer sein, da gemäß Gleichung (9.10) die Differenz $\Delta H^*_E - \Delta U^*_E$ proportional ΔV^*_E ist.

Weiteren intensiven Studiums bedürfen die im Rahmen dieser

Arbeit nur zur Ergänzung durchgeführten dielektrischen Untersuchungen an Mischungen, speziell im Hinblick auf die Beschreibung der Frequenzabhängigkeit des Realteiles der komplexen DZ.

Einen weiteren interessanten Aspekt sollte die Ausdehnung der dielektrischen Messungen zu höheren Frequenzen darstellen. Sie würde die Klärung der Frage, ob die von flüssigen Alkoholen schon bekannten hochfrequenten Relaxationsprozesse auch in den ODIC-Phasen der Cycloalkohole auftreten, ermöglichen. Ferner könnten desweiteren die schnelleren Reorientierungen in nicht-assoziierten Rotatorphasen erfaßt werden.

Anhang

Verzeichnis der Abbildungen

- Abb. 2.1 : Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätszahl
einer polaren Substanz (nach Lit.[50])
- Abb. 2.2 : Polarisierung im zeitabhängigen elektrischen Feld
- Abb. 2.3 : Die komplexe DZ (schematisch)
- Abb. 2.4 : Cole-Cole-Plot für einen Debye-Relaxationsvorgang
- Abb. 2.5 : Frequenzabhängigkeit der komplexen DZ gemäß der
Cole-Cole-Gleichung (—, $\alpha=0.5$) und der Debye-
Gleichung mit einer Relaxationszeit (---) [68]
- Abb. 2.6 : Cole-Cole-Plot für die Cole-Cole-Gleichung nach
Lit.[68] ($\alpha=0.5$)
- Abb. 2.7 : Frequenzabhängigkeit der komplexen DZ gemäß der
Cole-Davidson-Gleichung ($\beta=0.5$) nach Lit.[68]
- Abb. 2.8 : Cole-Cole-Plot für die Cole-Davidson-Gleichung
($\beta=0.5$) nach Lit.[68]
- Abb. 3.1 : a) DZ einer polaren kristallinen Substanz
b) DZ einer polaren plastischen Substanz
- Abb. 4.1 : Schematische Darstellung der Gesamtapparatur
- Abb. 4.2 : Der Autoklav
- Abb. 4.3 : Der Kondensator I
- Abb. 4.4 : Der Kondensator II im Schnitt
- Abb. 4.5 : Perspektivische Explosionszeichnung des Kondensa-
tors II mit einem 120° Schnitt
- Abb. 4.6 : Der Kondensator III im Schnitt
- Abb. 4.7 : Perspektivische Explosionszeichnung des Kondensa-
tors III mit einem 120° Schnitt
- Abb. 4.8 : Prinzipschaltbild des Impedance Analyzer LF 4192A
- Abb. 4.9 : Vektorielle Zerlegung der Spannungen U_r und U_s
- Abb. 4.10 : Anschlußschema des Impedanzanalysators

- Abb. 5.1 : Ersatzschaltbild für die Meßanordnung
a) Impedanzanalysator
b) Meßobjekt
- Abb. 6.1 : Kalibriermessungen mit Argon, Hexan, Cyclohexanon
und Acetonitril für den Kondensator II
- Abb. 6.2 : Frequenzabhängigkeit der Leerkapazität der Kondensatoren I und II
- Abb. 8.1 : Phasendiagramm von Cycloheptanol nach DTA-[22]
und DZ-Messungen
- Abb. 8.2 : Die statische DZ von Cycloheptanol als Funktion
des Druckes für verschiedene Temperaturen
- Abb. 8.3 : Druckabhängigkeit der DZ von Cycloheptanol längs
verschiedener Koexistenzlinien
- Abb. 8.4 : Die statische DZ von Cycloheptanol als Funktion
der Temperatur bei Normaldruck
- Abb. 8.5 : Die statische DZ von Cycloheptanol als Funktion
der Temperatur bei Normaldruck nach SHABLAKE
et al. [30]
- Abb. 8.6 : Frequenzabhängigkeit des Realteils der DZ als
Funktion der Temperatur bei 200 MPa
- Abb. 8.7 : Frequenzabhängigkeit des Realteils der DZ als
Funktion der Temperatur bei Normaldruck
- Abb. 8.8 : Frequenzabhängigkeit des Realteils der DZ als
Funktion des Druckes bei 263 K
- Abb. 8.9 : Verlustkurven für verschiedene Temperaturen
bei 200 MPa
- Abb. 8.10: Verlustkurven für verschiedene Temperaturen bei
Normaldruck
- Abb. 8.11: Verlustkurven für verschiedene Drücke bei 263 K
- Abb. 8.12: Cole-Cole-Plot der s_{11} -Phase für ver-
schiedene Temperaturen bei 200 MPa

- Abb. 8.13 : Cole-Cole-Plot der s_1 -Phase bei 10 MPa
und zwei verschiedenen Temperaturen
- Abb. 8.14 : Phasendiagramm von Cyclooctanol nach DTA-[21]
und DZ-Messungen
- Abb. 8.15 : Die statische DZ von Cyclooctanol als Funktion
der Temperatur bei Normaldruck
- Abb. 8.16 : Die statische DZ von Cyclooctanol als Funktion
der Temperatur bei 275 MPa
- Abb. 8.17 : Die statische DZ von Cyclooctanol als Funktion
des Druckes für verschiedene Temperaturen
- Abb. 8.18 : Statische Dielektrizitätszahl des Cyclooctanols
als Funktion der Temperatur
- Abb. 8.19 : Die komplexe DZ von Cyclooctanol bei 280 K
für verschiedene Drücke
- Abb. 8.20 : Die komplexe DZ von Cyclooctanol bei 283 K
für verschiedene Drücke
- Abb. 8.21 : Die komplexe DZ von Cyclooctanol bei 288 K
für verschiedene Drücke
- Abb. 8.22 : Die komplexe DZ von Cyclooctanol bei 293 K
für verschiedene Drücke
- Abb. 8.23 : Die komplexe DZ von Cyclooctanol bei 298 K
für verschiedene Drücke
- Abb. 8.24 : Die komplexe DZ von Cyclooctanol bei 303 K
für verschiedene Drücke
- Abb. 8.25 : Die komplexe DZ von Cyclooctanol (s_1) bei
50 MPa für verschiedene Temperaturen
- Abb. 8.26 : Die komplexe DZ von Cyclooctanol (s_{111}) bei
200 MPa für verschiedene Temperaturen
- Abb. 8.27 : Cole-Cole-Plots von Cyclooctanol (s_1) bei
50 MPa für verschiedene Temperaturen

- Abb. 8.28 : Cole-Cole-Plots von Cyclooctanol (ϵ_{III}) bei
200 MPa für verschiedene Temperaturen
- Abb. 8.29 : Cole-Cole-Plots von Cyclooctanol (ϵ_{IV}) bei
280 K für verschiedene Drücke
- Abb. 8.30 : ϵ'' -Frequenzabhängigkeit von Hexan
- Abb. 8.31 : Verlustkurven von Cyclooctanol-Hexan-Mischungen
bei 213 K und 0.1 MPa
- Abb. 8.32 : Verlustkurven von Cyclooctanol-Hexan-Mischungen
bei 223 K und 25 MPa
- Abb. 8.33 : Verlustkurven von Cycloheptanol-Hexan-Mischungen
bei 243 K und 25 MPa
- Abb. 8.34 : Normierte Verlustkurven von Cyclooctanol-
Hexan-Mischungen bei 213 K und 0.1 MPa
- Abb. 8.35 : Normierte Verlustkurven von Cyclooctanol-
Hexan-Mischungen bei 223 K und 25 MPa
- Abb. 8.36 : Normierte Verlustkurven von Cycloheptanol-
Hexan-Mischungen bei 243 K und 25 MPa
- Abb. 8.37 : Cole-Cole-Plot für zwei Cyclooctanol-Hexan-
Mischungen bei 213 K und Normaldruck
- Abb. 8.38 : Abhängigkeit der Verlustkurven vom verwendeten
Lösungsmittel
- Abb. 9.1 : Druckabhängigkeit der Relaxationszeiten in den
plastischen Phasen von Cycloheptanol
- Abb. 9.2 : Druckabhängigkeit der Relaxationszeiten in den
plastischen Phasen von Cyclooctanol
- Abb. 9.3 : Temperaturabhängigkeit der dielektrischen
Relaxation in festem Cycloheptanol
- Abb. 9.4 : Temperaturabhängigkeit der dielektrischen
Relaxation in festem Cyclooctanol

- Abb. 11.1 : Die Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Suszeptibilität am Beispiel der ϵ_{IV} -Phase von Cyclooctanol
- Abb. 11.2 : Anpassung der Cole-Cole- und der Cole-Davidson-Gleichung an eine Cycloheptanol-Verlustkurve
- Abb. 11.3 : Anpassung der Havriliak-Negami- und der Jonscher-Gleichung an eine Cycloheptanol-Verlustkurve
- Abb. 11.4 : Anpassung der Cole-Cole-Gleichung an Cycloheptanol-Verlustkurven
- Abb. 11.5 : Anpassung der Cole-Davidson-Gleichung an Cycloheptanol-Verlustkurven
- Abb. 11.6 : Anpassung der Havriliak-Negami-Gleichung an Cycloheptanol-Verlustkurven
- Abb. 11.7 : Anpassung der Jonscher-Gleichung an Cycloheptanol-Verlustkurven
- Abb. 11.8 : Anpassung der Cole-Cole-Gleichung an Cyclooctanol-Verlustkurven
- Abb. 11.9 : Anpassung der Cole-Davidson-Gleichung an Cyclooctanol-Verlustkurven
- Abb. 11.10 : Anpassung der Havriliak-Negami-Gleichung an Cyclooctanol-Verlustkurven
- Abb. 11.11 : Anpassung der Jonscher-Gleichung an Cyclooctanol-Verlustkurven
- Abb. 11.12 : Normierte Verlustkurven von Cyclooctanol (ϵ_{III}) für 200 MPa und verschiedene Temperaturen

Verzeichnis der Tabellen

- Tab. 6.1 : Die Zellkonstanten der Kondensatoren
- Tab. 6.2 : Induktivitäten der Kondensatoren
- Tab. 7.1 : Liste der verwendeten Substanzen
- Tab. 8.1 : Thermodynamische Daten von Cycloheptanol bei
Normaldruck
- Tab. 8.2 : Statische Dielektrizitätszahl von Cycloheptanol
als Funktion von Druck und Temperatur
- Tab. 8.3 : Literaturvergleich der Umwandlungstemperaturen
von Cyclooctanol bei Normaldruck
- Tab. 8.4 : Statische Dielektrizitätszahl von Cyclooctanol
als Funktion von Druck und Temperatur
- Tab. 9.1 : Relaxationszeiten für Cycloheptanol in 10^{-8} s
- Tab. 9.2 : Relaxationszeiten für Cyclooctanol in 10^{-8} s
- Tab. 9.3 : Relaxationszeiten der Cycloalkohole in 10^{-8} s
- Tab. 9.4 : Aktivierungsvolumina von Cycloheptanol
- Tab. 9.5 : Aktivierungsenthalpien von Cycloheptanol
- Tab. 9.6 : Aktivierungsvolumina von Cyclooctanol
- Tab. 9.7 : Aktivierungsenthalpien von Cyclooctanol
- Tab. 9.8 : Aktivierungsgrößen der Cycloalkohole
- Tab.11.1 : Anpassungen verschiedener Relaxationsmodelle an
Verlustkurven von Cycloheptanol für 243 K und
verschiedene Drücke (S_{II} -Phase)
- Tab.11.2 : Anpassungen verschiedener Relaxationsmodelle an
Verlustkurven von Cyclooctanol für 280 K und
verschiedene Drücke
- Tab.11.3 : Parameter der Jonschergleichung für Cycloheptanol
- Tab.11.4 : Parameter der Jonschergleichung für Cyclooctanol

Tab.11.5 : Vergleich der Reorientierungsaktivierungsgrößen
verschiedener plastischer Kristalle

Tab.11.6 : Vergleich der Temperaturabhängigkeiten der Akti-
vierungsvolumina und der Druckabhängigkeiten der
Aktivierungsenthalpien der ODIC-Phasen von Cyclo-
heptanol und Cylooctanol gemäß Gl. (9.9)

Verzeichnis der Lieferfirmen

- [F1] Philips, Hamburg
- [F2] UHU Vertrieb GmbH, Bühl / Baden
- [F3] Hewlett-Packard, Niederlassung Böblingen
- [F4] Commodore Büromaschinen GmbH, Braunschweig
- [F5] Dr.H.Knauer, Berlin
- [F6] Linseis GmbH, Selb / Bayern
- [F7] Keithley Instruments, Cleveland, Ohio/USA
- [F8] Messer Griesheim, Düsseldorf
- [F9] Nova-Werke AG, Effretikon / Schweiz
- [F10] Heise Bourdon Tube Co., Newtown, Connecticut/USA
- [F11] E.Merck AG, Darmstadt
- [F12] Janssen Chimica, Beerse / Belgien
- [F13] J.T.Baker Chemicals B.V., Deventer / Niederlande
- [F14] Fluka GmbH, Neu-Ulm
- [F15] Fischer Labor- und Verfahrenstechnik,
Bonn - Bad Godesberg
- [F16] Riedel de Haën, Hannover
- [F17] Grümer GmbH & Co. KG, Bochum

Steuerprogramm für den Impedanzanalysator

In diesem Listing wird wegen der besseren Lesbarkeit des Programms auf die Wiedergabe der Bildschirmsteuerzeichen verzichtet.

```

1000 rem*****
1010 rem***      Programm zur Steuerung des Impedance Analyzer hp 4192 A      ***
1020 rem***      fuer dielektrische Relaxationsmessungen                    ***
1030 rem***      in Verbindung mit einem Computer CBM 8296                  ***
1040 rem***      (lauffaehig unter dem Commodore-Betriebssystem LOS 96E)      ***
1050 rem***                                           ***
1060 rem***                                           ***
1070 rem***      U.Poser                                           06.85      ***
1080 rem*****
1090 :
1100 :
1110 gosub 61000
1120 gosub 30000
1130 :
1140 :
2000 rem***** Menue 1 *****
2010 print"
2020 print"      Moegliche Frequenzsweeps
2030 print"
2040 print"      (1) logarithmisch      1 kHz - 13 Mhz
2050 print"      (2) vorgegebene Frequenzen 1 kHz - 13 Mhz
2060 print"      (3) beliebig      1 kHz - 13 Mhz
2070 print"      Bitte waehlen
2080 get v$:if v$ = "" goto 2080
2090 v = val(v$):restore
2100 rem*****
2110 :
2120 :
2130 :
3000 rem***** sr allgemeine messparameter *****
3010 open 170,7,7
3020 print#170,"a4b3t3f1c3r8v1d1"
3030 close 170:
3040 rem***      a4 displ. A = capacity      b3 displ. B = R/G
3050 rem***      t3 trigger hold/manual      f1 output data format disp.A/B/C
3060 rem***      c3 circuit mode parallel      r8 ZY range auto
3070 rem***      v1 average on      d1 data ready signal on (srq)
3080 on v gosub 5000,6000,7000
3090 rem*****
3100 :
3110 :
3120 :
3500 rem***** aufruf & ende hauptprg *****
3510 if v = 2 goto 3530
3520 gosub 20000:
3530 dx = i
3540 rem*****
3550 :
3560 :

```

```

3570 :
4000 rem"***** datenausgabe & -speicherung *****
4010 rem"***                               Menue 3                               ***
4020 rem"*****
4030 print"                               Datenausgabe & -speicherung
4040 print
4050 print"                               (1)   nur ausdrucken
4060 print"                               (2)   nur speichern
4070 print"                               (3)   ausdrucken & speichern
4080 print"                               Bitte waehlen
4090 get dr$:if dr$ = "" goto 4090
4100 dr = val(dr$)
4110 on dr gosub 4150,4210,4280
4120 print"                               Werden noch weitere Sweeps gewuenscht?   j/n"
4130 get dd$:if dd$ = "" goto 4130
4140 if dd$ = "j" goto 1120:elseend
4150 open 4,4
4160 print#4:print#4,chr$(1)da$;"   ";ti$" h":print#4,chr$(1)chr$(1)dn$:
4170 print#4:print#4,k$:print#4,l$:
4180 for i = 1 to dx:print#4,using(p$,c(i)*1e-3,a(i)*1e12,b(i)*1e6)
4190 next
4200 print#4,l$:print#4:close 4:return
4210 dopen #1,(dn$),w,d1
4220 print#1,dx:
4230 for i = 1 to dx
4240 print#1,c(i);cr$;a(i);cr$;b(i);cr$
4250 next
4260 dclose#1:printdn$,ds$:for i = 1 to 250:next
4270 return
4280 gosub 4150: gosub 4210:return
4290 rem"*****
4300 :
4310 :
4320 :
5000 rem"***** sr parameter log. sweep *****
5010 open 170,7,7
5020 print#170,"tflenpf13000en"
5030 print#170,"glwlw2"
5040 close 170:return
5050 rem"***   tf start freq 1 kHz           pf stop freq 13000 kHz
5060 rem"***   en enter                       gl log sweep
5070 rem"***   wl auto sweep                   w2 sweep step up
5080 rem"*****
5090 :
5100 :
5110 :

```

```

6000 rem"***** sr sweep mit vorgegebenen Freq. *****
6010 :
6020 i = 0
6030 open 170,7,7
6040 readf:f$ = str$(f):if f$ = " 9999" goto 6080:else6050
6050 print#170,"fr"+f$+"en"
6060 close 170
6070 printf$: gosub 20020:rem          aufruf hauptprg.
6080 if f$ < " 9999" then goto 6030
6090 gosub 10000
6100 return
6110 rem"*****
6120 :
6130 :
6140 :
7000 rem"***** sr variabler sweep *****
7010 rem"***          Menue2          ***
7020 rem"*****
7030 print"
7040 print"          Eingabe der Sweepparameter
7050 print"
7060 print"          Frequenzen bitte in kHz !
7070 input"          Startfrequenz ";tf$
7080 input"          Stopfrequenz ";pf$
7090 print"          logarithmisch j/n"
7100 get j$:if j$ = "" goto 7100
7110 if j$ = "j" goto 7130
7120 input "          Schrittweiten ";sf$
7130 open 170,7,7
7140 print#170,"tf"+tf$+"enpf"+pf$+"en"
7150 if j$ = "j" then print#170,"glw1w2":elseprint#170,"sf"+sf$+"enw1w2"
7160 close 170
7170 return
7190 rem"***      tf start freq          pf stop freq
7200 rem"***      sf step freq          gl log sweep
7210 rem"***      w1 auto sweep          w2 sweep step up
7220 rem"***      en enter
7230 rem"*****
7240 :
7250 :
7260 :
10000 rem"***** sr hp 4192A reset *****
10010 open 170,7,7:print#170,"w0t1v0g0f1r10en":close 170
10020 return
10030 rem"*****
10040 :

```

```
20000 rem"***** hauptprg datenaufnahme *****
20010 i = 0
20020 open 170,7,7
20030 i = i+1
20040 print#170,"ex":rem          trigger
20050 printpeek(59471):rem abfrage service request am userport (vgl. Anm.)

20060 if peek(59471)>127 goto 20060
20070 printpeek(59471)
20080 input #170,a$,b$,c$:rem      input  display A/B/C
20090 print i"),"a$,b$,c$
20100 if left$(a$,1)<>"n"orleft$(b$,1)<>"n"then print"η"a$,b$,c$: goto 20040:
20110 rem          fehlerabfrage in 20100
20120 a(i) = val(right$(a$,len(a$)-4)):rem zuweisung messwerte - vektoren
20130 b(i) = val(right$(b$,len(b$)-4))
20140 c(i) = val(right$(c$,len(c$)-2))
20150 if v = 2then 20180
20160 if v = 3then 20190
20170 if c(i)<13000 goto 20030:else20200
20180 if f$<>" 9999"then close 170:return
20190 if c(i)<val(pf$) goto 20030:else20200
20200 close 170
20210 gosub 10000
20220 return
20230 rem"*****
20240 :
20250 :
20260 :
30000 rem"***** sr intro *****
30010 print"          ";da$;:input "Datum ";da$
30020 print" Uhrzeit ";ti$;
30030 get v$:if v$ = ""then print"": goto 30020
30040 if v$ = chr$(13)then 30060
30050 print:input " Uhrzeit ";ti$
30060 print:input " Dateiname ";dn$
30070 return
30080 rem"*****
30090 :
```

Anmerkung: Commodore-Rechner der 8000er Serie unterstützen nicht die Analyse der SERVICE-REQUEST-Leitung. Um die Funktion des Programms sicherzustellen, muß die SRQ-Leitung des IEEE 488-Busses mit der Leitung "L" des rechnerinternen USERPORTS verbunden werden. Der SRQ-Status (Bit7) steht damit auf Adresse 59471 zur Verfügung. Weitere Hardwaremodifizierungen sind nicht notwendig.

```

30100 :
30110 :
61000 rem"***** sr Dim d. Felder & Def. d. Variablen *****
61010 di = 520:dima(di),b(di),c(di),w(di),w2(di),cr(di)
61020 pi = π:ff$ = chr$(12):cr$ = chr$(13)
61030 k$ = "      f / MHz      C / pF      G / uS      "
61040 p$ = "      ###.#####      ###.###      ###.###      "
61050 l$ = "-----"
61060 open 7,4,7:print#7:close 7:rem  druckerinitialisierung
61070 return
61080 rem"*****
61090 :
61100 :
61110 :
62000 rem"***** frequenz data *****
62010 data1,5,10,15,20,25,50,100,150,200,250,300,350,400,450,500,600,700,800
62020 data900,1000,1100,1200,1300,1400,1500,1600,1700,1800,1900,2000,2250,
62025 data2500,2750,3000,3500,4000,4500,5000,5500,6000,6500,7000,7500,8000
62030 data8500,9000,9500,10000,10500,11000,11500,12000,12500,13000,9999
62040 rem"*****

```

Datenformate

Auf die Wiedergabe der Meßdaten in tabellarischer Form bezüglich Frequenz, korrigierter Kapazitäts- und Leitfähigkeitswerte, ϵ' und ϵ'' wird wegen der großen Datenmenge (ca. 13 Mega-Byte) verzichtet. Die Daten liegen nach der Korrektur über die das Ersatzschaltbild beschreibenden Gleichungen auf Massenspeicher in Form sequentieller Dateien vor. Der Dateiname beinhaltet Informationen über die jeweilige Substanz, Meßtemperatur, -druck, Phase und Druckführung [u(p), d(own)]. Als Beispiel soll hier nur eine Cyclooctanoldatei (288 K, 200 MPa, sm) wiedergegeben werden.

Datei: c8 288 2000 s3d

f / kHz	C _k / pF	G _k / μ S	ϵ'	ϵ''
1.000	254.70	0.01	17.97	0.15
1.122	254.70	0.01	17.97	0.14
1.259	254.70	0.01	17.97	0.13
1.413	254.70	0.01	17.97	0.11
1.585	254.70	0.01	17.97	0.10
1.778	254.70	0.01	17.97	0.09
1.995	254.70	0.02	17.97	0.09
2.239	254.70	0.02	17.97	0.08
2.512	254.60	0.02	17.97	0.08
2.818	254.70	0.02	17.97	0.08
3.162	254.60	0.02	17.97	0.08
3.548	254.60	0.02	17.97	0.08
3.981	254.60	0.03	17.97	0.08
4.467	254.60	0.03	17.97	0.08
5.012	254.60	0.04	17.97	0.09
5.623	254.50	0.05	17.96	0.09
6.310	254.50	0.05	17.96	0.10
7.079	254.50	0.07	17.96	0.11
7.943	254.50	0.08	17.96	0.12
8.913	254.50	0.09	17.96	0.11
10.000	254.50	0.12	17.96	0.13
11.220	254.50	0.14	17.96	0.14
12.589	254.50	0.18	17.96	0.16
14.125	254.40	0.22	17.95	0.17
15.849	254.40	0.28	17.95	0.20
17.783	254.40	0.35	17.95	0.22
19.953	254.40	0.44	17.95	0.25
22.387	254.30	0.55	17.95	0.28
25.119	254.30	0.69	17.95	0.31
28.184	254.20	0.87	17.94	0.35
31.623	254.20	1.09	17.94	0.39
35.481	254.10	1.38	17.93	0.44
39.811	254.10	1.72	17.93	0.49
44.668	254.00	2.14	17.92	0.54
50.119	253.90	2.70	17.92	0.61
56.234	253.79	3.40	17.91	0.68
63.096	253.59	4.28	17.90	0.76

Datei: c8 288 2000 s3d (-Fortsetzung-)

f/kHz	C _k /pF	G _k /μS	e'	e''
70.795	253.39	5.39	17.88	0.86
79.433	253.19	6.77	17.87	0.96
89.125	252.99	8.48	17.85	1.07
100.000	252.58	10.57	17.82	1.19
112.202	252.08	13.27	17.79	1.33
125.893	251.57	16.76	17.75	1.50
141.254	250.87	20.94	17.70	1.67
158.489	249.96	26.23	17.64	1.86
177.828	248.85	32.71	17.56	2.07
199.526	247.53	40.78	17.47	2.30
223.872	245.82	50.74	17.35	2.55
251.189	243.80	62.89	17.20	2.82
281.838	241.38	77.81	17.03	3.11
316.228	238.45	95.82	16.82	3.41
354.813	234.92	117.49	16.57	3.73
398.107	230.88	143.30	16.29	4.05
446.684	226.04	173.76	15.95	4.38
501.187	220.59	209.22	15.56	4.70
562.341	214.34	249.95	15.12	5.00
630.957	207.48	296.32	14.63	5.29
707.946	199.92	348.28	14.10	5.54
794.328	191.86	405.66	13.53	5.75
891.251	183.30	468.08	12.92	5.91
1000.000	174.49	535.04	12.30	6.02
1122.018	165.62	604.75	11.67	6.07
1258.925	156.56	678.55	11.03	6.07
1412.537	147.58	754.49	10.40	6.01
1584.893	138.86	832.34	9.78	5.91
1778.279	130.47	909.91	9.19	5.76
1995.262	122.52	986.86	8.63	5.57
2238.721	115.04	1062.82	8.10	5.34
2511.886	108.11	1137.27	7.61	5.10
2818.382	101.71	1207.71	7.15	4.82
3162.277	95.85	1276.21	6.74	4.54
3548.133	90.49	1340.84	6.36	4.25
3981.071	85.63	1401.28	6.02	3.96
4466.835	81.19	1456.03	5.70	3.67
5011.872	77.15	1506.68	5.42	3.38
5623.413	73.44	1550.69	5.16	3.10
6309.573	70.01	1587.50	4.91	2.83
7079.457	66.79	1615.61	4.68	2.57
7943.282	63.73	1634.02	4.47	2.32
8912.509	60.76	1641.00	4.26	2.07
10000.000	57.84	1634.34	4.05	1.84
11220.185	54.88	1612.76	3.84	1.62
12589.254	51.79	1573.04	3.62	1.41
13000.000	50.90	1558.39	3.56	1.35

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Würflinger, A., Habilitationsschrift, Ruhr-Universität Bochum 1981
- [2] Würflinger, A., Ber.Bunsenges.Phys.Chem.**82**, 1080 (1978)
- [3] Würflinger, A., Ber.Bunsenges.Phys.Chem.**84**, 653 (1980)
- [4] Ledwig, R., Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1982
- [5] Wilmers, J., Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1982
- [6] Pingel, N., Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1983
- [7] Scaife, W.G., Lyons, C.G.R., Rev.Sci.Instr.**41**, 625 (1970)
- [8] Scaife, W.G., Lyons, C.G.R., J.Chem.Themodynamics**17**, 623 (1985)
- [9] Mopsik, F.I., J.Res.Nat.Bur.Stand.Sect.A **71**, 287 (1967)
- [10] Sandroock, R., Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1982
- [11] Ledwig, R., Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1986
- [12] Corfield, G., Davies, M., Trans.Faraday Soc.**60**, 10 (1964)
- [13] Sachs, S.B., Katchalsky, A., Spiegler, K.S.
Electrochimica Acta **15**, 693 (1970)
- [14] Scaife, W.G., Vij, J.K., J.Phys.E, Sci.Instr.**9**, 735, (1976)
- [15] Hill, N.E., Vaughan, W.E., Price, A.H., Davies, M.
"Dielectric Properties and Molecular Behavior",
van Nostrand Reinhold Company, London 1969
- [16] Sherwood, J.N., The Plastically Crystalline State
John Wiley & Sons, Chichester, New York 1979
- [17] Hartmann, H., Schmidt, A.P., Ber.Bunsenges.Phys.Chem.**72**,
875 (1968)
- [18] Hill, W.W., Diplomarbeit, Karlsruhe 1974
- [19] Srinivasan, K.R., Kay, R.L., J.Sol.Chem.**6**, 337 (1977)
- [20] Handbook Impedance Analyzer hp 4192A, Hewlett-Packard-
Comp., Mountainview 94043, California, USA

- [21] Edelmann, R., Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1986
- [22] Schulte, L., Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1984
- [23] Würflinger, A., Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1972
- [24] Poser, U., Schulte, L., Würflinger, A.
Ber.Bunsenges.Phys.Chem.**89**, 1275 (1985)
- [25] Adachi, K., Suga, H., Seki, S., Bull.Chem.Soc.Jpn.**45**,
1960 (1972)
- [26] Wilmers, J., Briese, M., Würflinger, A.,
Mol.Cryst.Liq.Cryst.**107**, 293 (1984)
- [27] Würflinger, A., Faraday Discuss.Chem.Soc.**69**, 146 (1980)
- [28] Würflinger, A., Ber.Bunsenges.Phys.Chem.**86**, 172 (1982)
- [29] Green, J.R., Dalich, S.J., Griffith, T.W.
Mol.Cryst.Liq.Cryst.**17**, 251 (1972)
Dalich, S.J., Ph.D. Thesis, University of New Mexico 1971
- [30] Shablakh, M., Dissado, L.A., Hill, R.M.
J.Chem.Soc., Faraday Trans.2, **79**, 369 (1983)
- [31] Pingel, N., Poser, U., Würflinger, A.,
J.Chem.Soc., Faraday Trans.1, **80**, 3221 (1984)
- [32] Shablakh, M., Dissado, L.A., Hill, R.M.
J.Chem.Soc., Faraday Trans.2, **79**, 1443 (1983)
- [33] Dworkin, A., Fuchs, A.H., Ghelfenstein, M., Szwarc, H.,
J.Phys.Lettres **43**, L-21 (1982)
- [34] Garg, S.K., Smyth, C.P., J.Phys.Chem.**69**, 1294 (1965)
- [35] Johari, G.P., Dannhauser, W., J.Chem.Phys.**50**, 1862 (1965)
- [36] Glasser, L., Crossley, J., Smyth, C.P.
J.Chem.Phys.**57**, 3977 (1972)
- [37] Johari, G.P., Smyth, C.P., J.Amer.Chem.Soc.**91**, 6215 (1969)
- [38] Crossley, J., Glasser, L., Smyth, C.P.
J.Chem.Phys.**55**, 2197 (1971)
- [39] Machnik, M., Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum,
in Vorbereitung

- [40] Heston, W.M., Jr., Franklin, A.D., Hennelly, E.J., Smyth, C.P.
J.Amer.Chem.Soc.72, 3443 (1950)
J.Amer.Chem.Soc.72, 3447 (1950)
- [41] Higasi, K., Bull.Chem.Soc.Jpn.39, 2157 (1966)
- [42] Davies, M., Swain, J., Trans. Faraday Soc.67, 1637 (1971)
- [43] Bellstein, 6 III 58 d
- [44] Bellstein, 6 III 4 h
- [45] Whalley, E., in "Advances in High Pressure Research",
(ed. Bradley, R.S.), Vol.1, S.143, Academic Press 1966
- [46] Boden, N., in Lit.[16], S.147ff
- [47] Gilchrist, A., Earley, J.E, Cole, R.H.,
J.Chem.Phys.26, 196 (1957)
- [48] Forsman, H., doctoral thesis, University of Umea, 1986
- [49] Forsman, H., Adersson, P., Bäckström, G.,
J.Chem.Soc., Faraday Trans.2, 82, 857 (1986)
- [50] Daniels, F., Alberty, R.A, "Physical Chemistry", 4th Ed.,
p.482, Wiley & Sons, New York 1975
- [51] Kittel, C., "Festkörperphysik", Oldenbourg 1973
- [52] Debye, P., "Polar Molecules", Chemical Catalogue Co.,
New York 1929
- [53] Guggenheim, E.A., Trans. Faraday Soc.45, 714 (1949)
- [54] Smith, J.W., Trans. Faraday Soc.46, 394 (1950)
- [55] Onsager, L., J.Amer.Chem.Soc.58, 1486 (1936)
- [56] Böttcher, C.J.F., "Theory Of Electric Polarization", Vol.I
Elsevier Scientific Publ. Company, Amsterdam 1973
- [57] S.35 in Lit.[65]
- [58] Smyth, C.P., "Dielectric Behavior And Structure",
McGraw-Hill, New York 1955
- [59] Scholte, P.G., Physica 15, 437 (1949)

- [60] Abbott, J.A., Bolton, H.C., Trans. Faraday Soc.48, 422 (1952)
- [61] Osborn, J.A., Phys.Rev.67, 351 (1945)
- [62] Stoner, E.C., Phil.Mag.36, 803 (1945)
- [63] Kirkwood, J.G., J.Chem.Phys.7, 911 (1939)
- [64] Fröhlich, H., "Theory of Dielectrics", Oxford University Press, London 1958
- [65] Jonscher, A.K., "Dielectric Relaxation In Solids", Chelsea Dielectric Press, London 1983
- [66] Cole, K.S., Cole, R.H., J.Chem.Phys.9, 341 (1941)
- [67] Daniel, V.V., "Dielectric Relaxation", Academic Press 1967
- [68] Böttcher, C.J.F., Bordewijk, P., "Theory of Electric Polarization", Vol.II, Elsevier Scientific Publ. Company, Amsterdam 1978
- [69] Cole, R.H., Davidson, D.W., J.Chem.Phys.18, 1417 (1950)
- [70] Cole, R.H., Davidson, D.W., J.Chem.Phys.19, 1484 (1951)
- [71] Havriliak, S., Negami, S., Polymer 8, 161 (1967)
- [72] Fuoss, R.M., Kirkwood, J.G., J.Amer.Chem.Soc.63, 385 (1941)
- [73] Jonscher, A.K., Colloid Pol.Sci.253, 231 (1975)
- [74] Jonscher, A.K., J.Mat.Sci.16, 2037 (1981)
- [75] von Schweidler, E., Ann.d. Physik 27, 711, (1907)
- [76] Dissado, L.A., Hill, R.M., Nature 279, 685 (1979)
- [77] Dissado, L.A., Hill, R.M., Phil.Mag.B41, 625 (1980)
- [78] Timmermans, J., J.Chim.Phys.Physicochim.Biol.35, 331 (1938)
- [79] Schmid, D., Chemiker-Ztg.99, 12 (1975)
- [80] Timmermans, J., J.Phys.Chem.Solids 18, 1,(1961)
- [81] Schmid, D., Wannagat, U., Chemiker-Ztg.98, 575 (1974)
- [82] Gray, G.W., Winsor, P.A., "Liquid Crystals And Plastic Crystals", J.Wiley & Sons 1974
- [83] Wenzel, U., Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1986
- [84] Wilmers, J., Dissertation in Vorbereitung

- [85] Poser, U., Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1983
- [86] Wisotzki, K.-D., Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum
1980
- [87] Kreutzenbeck, H.-J., Dissertation, Ruhr-Universität
Bochum 1982
- [88] Parsonage, N.G., Staveley, L.A.K., "Disorder In Crystals",
Clarendon Press, Oxford 1978
- [89] Ledwig, R., Würflinger, A., J.Chem.Soc., Faraday Trans.2,
83, 655 (1987)
- [90] Ledwig, R., Würflinger, A., Acustica 63, 65 (1987)
- [91] Kaatze, U., Giese, K., J.Phys.E: Sci. Instr.13, 133 (1980)
- [92] Dissado, L.A., Hill, R.M., Proc.R.Soc.Lond.A 390, 131 (1980)
- [93] Würflinger, A., Poser, U., in "Dynamics of Molecular
Crystals" (Editor J. Lascombe), S.147, Elsevier Science
Publ., Amsterdam 1987
- [94] Sachs, L., "Angewandte Statistik", 5.Aufl., Springer
Berlin, Heidelberg (1978)
- [95] Hendrickson, J.B., J.Am.Chem.Soc.83, 4537 (1961)
- [96] Anderson, J.E., Glazer, E.S., Griffith, D.L., Knorr, R.,
Roberts, J.D., J.Am.Chem.Soc.91, 1386 (1969)
- [97] Heijboer, J., Proefschrift, Leiden 1972
- [98] Heijboer, J., TNO Centraal Lab., communication no.435,
Delft 1972
- [99] Auty, R.P., Cole, R.H., J.Chem.Phys.20, 1309 (1952)
- [100] Chan, R.K., Davidson, D.W., Whalley, E.,
J.Chem.Phys.43, 2376 (1965)
- [101] Wilson, G.J., Chan, R.K., Davidson, D.W., Whalley, E.,
J.Chem.Phys.43, 2384 (1965)
- [102] Mc Clellan, A.L., "Table of Experimental Dipole Moments",
Vol.I, Freeman, San Francisco 1963
- [103] Beilstein, 6 III 83 a

- [104] Frost, A.A., Pearson, R.G., "Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen", Verlag Chemie, Weinheim 1964
- [105] Ross, S.M., Strange, J.H., J.Chem.Phys.**68**, 3078 (1978)
- [106] Liu, N.I., J.Chem.Phys.Lett.**14**, 555 (1972)
- [107] Folland, R., Ross, S.M., Strange, J.H., Mol.Phys.**26**, 27 (1973)

Herrn Privatdozent Dr. A. Würflinger danke ich sehr herzlich für die interessante Themenstellung sowie für zahlreiche wertvolle Anregungen und unterstützende Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. G.M. Schneider danke ich für sein förderndes Interesse und die Übernahme des Korreferates.

Für die Hilfe bei der Lösung apparativer Probleme danke ich den Mitarbeitern der Lehrstuhlwerkstatt, Herrn R. Renzewitz und Herrn D. Rösener sowie den Mitarbeitern der Zentralwerkstätten der Fakultät für Chemie.

Ferner danke ich allen Lehrstuhlangehörigen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere Herrn Dr. R. Ledwig, Herrn Dipl.-Chem. J. Wilmers und Herrn Dipl.-Chem. R. Edelman.

Herrn Dipl.-Chem. H. Kühne danke ich für das Überlassen eines Programmier- und Textverarbeitungssystems (MCOS 2.0) für CBM-Rechner und manche Hilfestellung beim Zustandekommen dieser Arbeit.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name : Uwe Poser
Geburtsdatum, -ort: 27.09.1957, Marl
Eltern: Helmut Poser
Ingrid Poser, geb. Sadowski
Familienstand: ledig

Schulischer und beruflicher Werdegang

Schulen: 1964 - 1967 Volksschule in Marl
1967 - 1973 Realschule in Marl
1973 - 1976 Freiherr-vom-Stein-Gymnasium
in Recklinghausen
Juni 1976 Abitur

Studium: WS 1976/77-
WS 1983/84 Chemiestudium an der Ruhr-
Universität in Bochum

Studienabschluß: Oktober 1983 Diplom
Thema der Diplomarbeit:
"Differentialthermoanalyse bei hohen Drücken
und tiefen Temperaturen; Untersuchungen zum
Phasenverhalten des Cyclohexanols"

Dissertation: seit November 1983

Arbeitsverhältnisse:
Dezember 1983-
September 1984 Wissenschaftliche Hilfskraft am
Lehrstuhl für Physikalische
Chemie II der Ruhr-Universität
Bochum
seit Oktober 1984 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am
Lehrstuhl für Physikalische
Chemie II der Ruhr-Universität
Bochum

